

**ACTA DE EVALUACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL**  
(FOR EVALUATION OF THE ACT DOCTORAL THESIS)

Año académico (academic year): 2016/17

DOCTORANDO (candidate PHD): **LONDAITSBEHERE TRUJILLO, ADDIS MERCEDES**

D.N.I./PASAPORTE (Id.Passport ): \*\*\*\***8938P**

PROGRAMA DE DOCTORADO (Academic Committee of the Programme): **D415 QUIMICA FINA**

DEPARTAMENTO DE (Department): **QUÍMICA ORGÁNICA Y QUÍMICA INORGÁNICA**

TITULACIÓN DE DOCTOR EN (Phd title): **DOCTOR/A POR LA UNIVERSIDAD DE ALCALÁ**

En el día de hoy 19/12/16, reunido el tribunal de evaluación, constituido por los miembros que suscriben el presente Acta, el aspirante defendió su Tesis Doctoral **con Mención Internacional** (In today assessment met the court, consisting of the members who signed this Act, the candidate defended his doctoral thesis with mention as International Doctorate), elaborada bajo la dirección de (prepared under the direction of) **JESÚS CANO SIERRA**.

Sobre el siguiente tema (Title of the doctoral thesis): **POLIMERIZACIÓN DE ALFA-OLEFINAS, MMA Y L-LACTIDA CON NUEVOS COMPLEJOS DE METALES DEL GRUPO IV CON LIGANDOS CICLOPENTADIENILO**

Finalizada la defensa y discusión de la tesis, el tribunal acordó otorgar la CALIFICACIÓN GLOBAL<sup>1</sup> de (**no apto, aprobado, notable y sobresaliente**) (After the defense and defense of the thesis, the court agreed to grant the GLOBAL RATING (fail, pass, good and excellent): **sobresaliente**

Alcalá de Henares, a 19 de Diciembre de 2016

Fdo. (Signed): **H. Gómez**

Fdo. (Signed): **A. Rodríguez**

Fdo. (Signed): **S. García**

FIRMA DEL ALUMNO (candidate's signature),

Fdo. (Signed): **A.H. Londaitsbehere**

Con fecha 25 de enero de 2017 la Comisión Delegada de la Comisión de Estudios Oficiales de Posgrado, a la vista de los votos emitidos de manera anónima por el tribunal que ha juzgado la tesis, resuelve:

- ☒ Conceder la Mención de "Cum Laude"  
☐ No conceder la Mención de "Cum Laude"

La Secretaria de la Comisión Delegada

<sup>1</sup> La calificación podrá ser "no apto" "aprobado" "notable" y "sobresaliente". El tribunal podrá otorgar la mención de "cum laude" si la calificación global es de sobresaliente y se emite en tal sentido el voto secreto positivo por unanimidad. (The grade may be "fail" "pass" "good" or "excellent". The panel may confer the distinction of "cum laude" if the overall grade is "Excellent" and has been awarded unanimously as such after secret voting.).

INCIDENCIAS / OBSERVACIONES:  
(Incidents / Comments)



Universidad  
de Alcalá

COMISIÓN DE ESTUDIOS OFICIALES  
DE POSGRADO Y DOCTORADO

En aplicación del art. 14.7 del RD. 99/2011 y el art. 14 del Reglamento de Elaboración, Autorización y Defensa de la Tesis Doctoral, la Comisión Delegada de la Comisión de Estudios Oficiales de Posgrado y Doctorado, en sesión pública de fecha 25 de enero, procedió al escrutinio de los votos emitidos por los miembros del tribunal de la tesis defendida por *LONDAITSBEHERE TRUJILLO, ADDIS MERCEDES*, el día 19 de diciembre de 2016, titulada *POLIMERIZACIÓN DE ALFA-OLEFINAS, MMA Y L-LACTIDA CON NUEVOS COMPLEJOS DE METALES DEL GRUPO IV CON LIGANDOS CICLOPENTADIENILO*, para determinar, si a la misma, se le concede la mención "cum laude", arrojando como resultado el voto favorable de todos los miembros del tribunal.

Por lo tanto, la Comisión de Estudios Oficiales de Posgrado **resuelve otorgar** a dicha tesis la

**MENCIÓN "CUM LAUDE"**

Alcalá de Henares, 25 de enero de 2017

EL PRESIDENTE DE LA COMISIÓN DE ESTUDIOS  
OFICIALES DE POSGRADO Y DOCTORADO



Juan Ramón Velasco Pérez

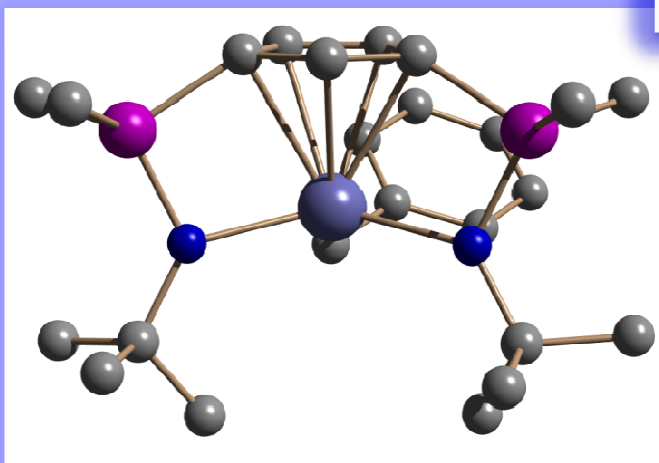
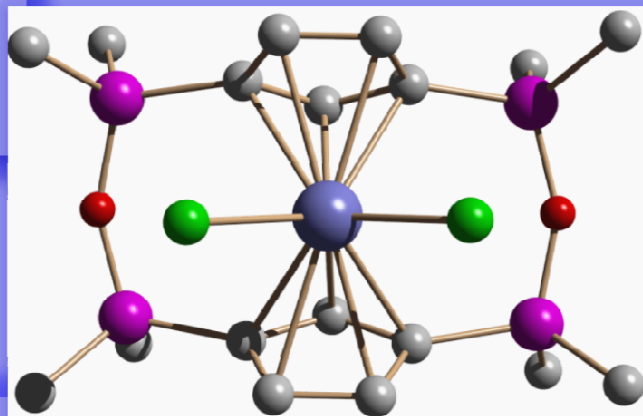
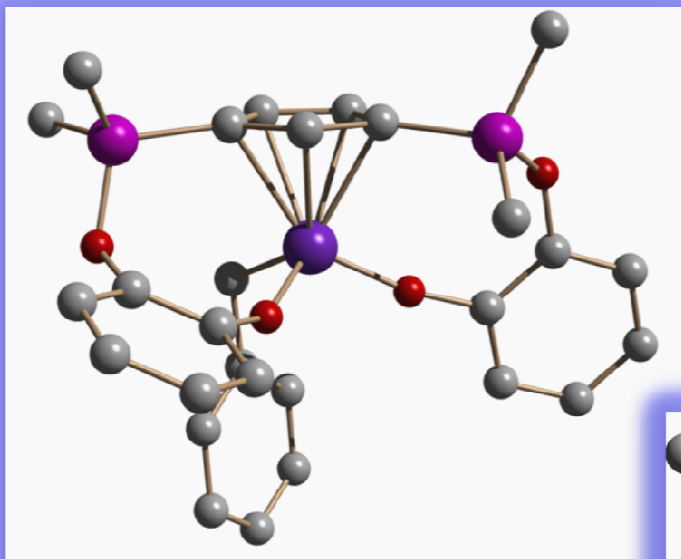
**Copia por e-mail a:**

Doctorando: *LONDAITSBEHERE TRUJILLO, ADDIS MERCEDES*

Secretario del Tribunal: ANTONIO RODRÍGUEZ DELGADO.

Director de Tesis: JESÚS CANO SIERRA

# Polimerización de $\alpha$ -olefinas, MMA y *L*-lactida con nuevos complejos de metales del grupo IV con ligandos ciclopentadienilo



Universidad  
de Alcalá

Addis Mercedes Londaitsbehere Trujillo  
Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica

2016







Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica

**Polimerización de  $\alpha$ -olefinas, MMA y *L*-lactida  
con nuevos complejos de metales del grupo IV  
con ligandos ciclopentadienilo**

Addis Mercedes Londaitsbehere Trujillo

Director: Dr. Jesús Cano Sierra

Alcalá de Henares, 2016





**JESÚS CANO SIERRA**, Profesor Titular del Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá.

Certifica:

Que la presente memoria titulada "***Polimerización de  $\alpha$ -olefinas, MMA y L-lactida con nuevos complejos de metales del grupo IV con ligandos ciclopentadienilo***" ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá con mi inmediata dirección e informo favorablemente y autorizo su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, 20 de Octubre de 2016.

Fdo. Dr. Jesús Cano Sierra.



**CAROLINA BURGOS GARCÍA**, Profesora Titular de Universidad y Directora del Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá.

Certifica:

Que la presente memoria titulada ***"Polimerización de  $\alpha$ -olefinas, MMA y L-lactida con nuevos complejos de metales del grupo IV con ligandos ciclopentadienilo"*** ha sido dirigida por el Dr. Jesús Cano Sierra y realizada por la Licenciada Addis Mercedes Londaitsbehere Trujillo en el Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y cumple todos los requisitos para su presentación como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, 20 de Octubre de 2016.

Fdo. Dra. Carolina Burgos García.



Ahora que finalmente esta etapa se acaba quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a las muchísimas personas que me han ayudado a lo largo de estos años y sin las cuales esto no hubiera sido posible.

Al Prof. Pascual Royo por haberme apoyado con mis solicitudes a la Universidad de Alcalá y a la Comunidad de Madrid, por sus enseñanzas, su supervisión y por haberme permitido formar parte de su grupo de investigación.

Al Prof. Tomás Cuenca por darme la oportunidad de realizar la presente Tesis Doctoral en este grupo de investigación y por su apoyo para la realización de mis estancias predoctorales.

Al Dr. Jesús Cano por todo su esfuerzo, tiempo y dedicación. Jefe te agradezco desde las primeras síntesis, los papeles de la CAM, el examen de materiales y todo lo que me has enseñado durante este tiempo. Esta tesis no hubiera llegado ni a proyecto sin ti.

Al Prof. Alfonso Grassi por acogerme en su grupo de investigación durante mis estancias predoctorales.

Al Dr. Stefano Milione por enseñarme tanto de polimerización y por hacerme tan fácil y atractivo el mundo de los polímeros. Grazie mille per tutto!!!!

A la Dra. Marta E. González Mosquera por los estudios de difracción de rayos X presentados en esta memoria.

Al Dr. Antonio Salgado Serrano por la realización de los experimentos EXSY presentados en esta memoria.

A los Dres. Gerardo Jiménez y Javier Sánchez-Nieves por haberme escuchado cada vez que necesitaba sus consejos químicos y estar dispuestos a ayudar siempre.

A Vanessín por tus enseñanzas en el laboratorio, por tu apoyo, por tu compañía y por tanto cariño. Muchas gracias por todo lo que me has dado!!!!

A Lore, mi española más latina, gracias por tu amistad, tu apoyo incondicional y por tantos buenos momentos. Gracias por demostrarme que siempre puedo contar contigo, hasta para bailar bachatas en los peores momentos. Gracias niñita!!!

A María Sudupe por enseñarme y ayudarme en mis primeros pasos en la química organometálica.

Al primer equipo ganador Chema, Mari Carmen, Rocío, Giuseppe, Rafa, Marta, María .... mis primeros seis meses en España fueron increíbles.

A Gallegos por tu compañía y apoyo, si algún día encuentro tu pegatina te la envío desde donde esté.

A Alba por tu inagotable energía, tu apoyo y ánimos, es genial estar contigo, contagias alegría.

A mis compis de grupo, los que ya no están: Clau, Ghaita, Cris, Mayte, Cristina Petrisor, María V, Mila, Raquel, Sofía; los que andan por aquí: Fran y Ruth, ánimo chicos ya están llegando; a las últimas incorporaciones: Irene, María M y María F; a todos muchísimas gracias porque sin ustedes esto se hubiera hecho muy cuesta arriba!!!

A los compañeros del departamento que han sido muchos y muy buenos, gracias por su colaboración y por los buenos ratos, sin eso este trabajo no hubiera sido posible. Muchísimas gracias chicos, siempre los recordaré!!!

A la dirección del Café Continental, en especial a Javi, porque cada vez que he necesitado trabajo han sido una puerta segura a la que llamar.

A mis chicas Conti: Laura, Domi, Cris y Arantxa, por ser tan extraordinarias, por toda su preocupación, por su apoyo y animarme con la tesis. Son las mejores!!!

A mis compis del Continental. Al equipazo de los miércoles: Nico que todo vaya muy bien y que Bea sea tan buena como tú, mucha suerte; a Lina por ser tan especial y aguantarme tanto, no lo olvidaré nunca; a Tedi, pon mucha fuerza en tus nuevos proyectos y lo demás vendrá solo, te lo mereces. A Jorge, mucho ánimo, verás como al final todo se encamina. A los veteranos: Geani, Moni, Oliver, Laurita; a los que estuvieron muy poquito: Laura, Leti, Ale; a los noveles: Dani, Héctor, Linda y Nicol, ha sido corto pero intenso; a todos muchas gracias por tantos y tantos buenos momentos.

A una persona muy especial, Roxa, sin ti definitivamente esta tesis no hubiera llegado a buen puerto. Gracias por acogerme, por aconsejarme, por estar pendiente de mí, por sufrirme!!!!!! Muchas gracias primi, sé que tengo mucha suerte de tenerte!!!!

A Abel por apoyarme en esta dura etapa, por tu paciencia y comprensión, por aguantarme con toda esta química. Gracias por tus ánimos, tu confianza en mí y por ayudarme a convertir los contratiempos en fuerza para seguir. Muchas gracias por hacerme tanto bien!!!!

Por último y muy especialmente, a mi familia, sin ellos no lo hubiera conseguido. A mis padres, mi hermano y mi abuela porque a pesar de tener al Atlántico por medio se las han arreglado para que me sienta querida y apoyada en todo momento. Muchísimas gracias por tanto amor y preocupación, por comprenderme y por creer que este final era posible, los quiero muchísimo.

*"No hay duda de que es en torno a la familia y al hogar donde se crean, mantienen y fortalecen las grandes virtudes de la sociedad humana."*

*Winston Churchill*

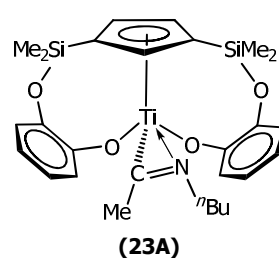
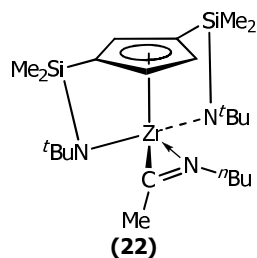
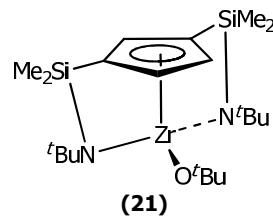
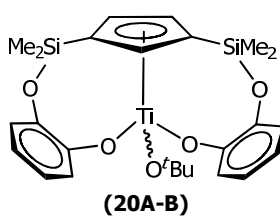
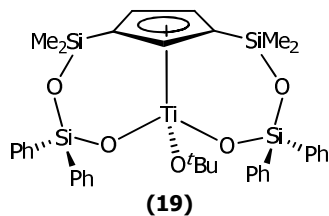
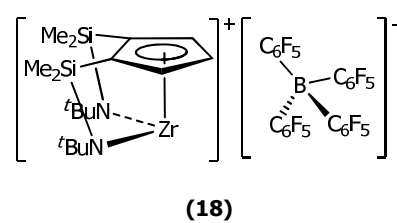
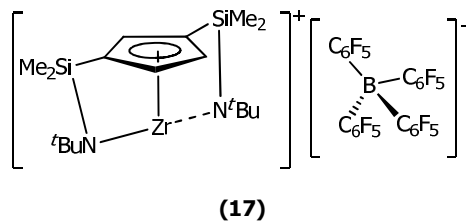
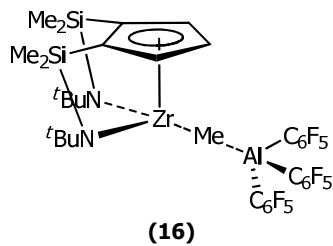
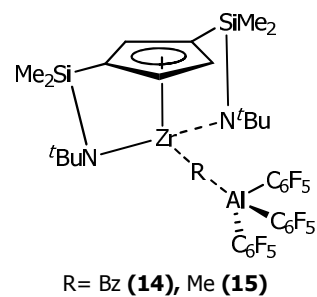
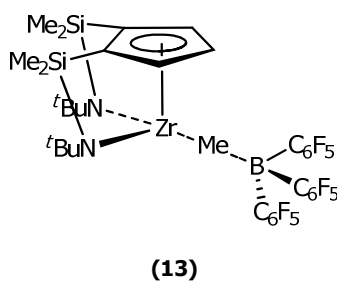
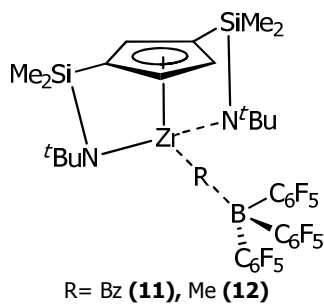
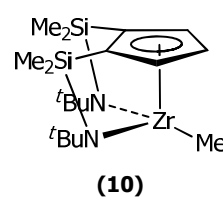
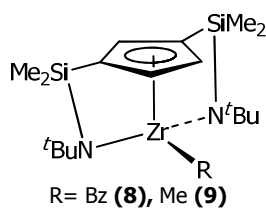
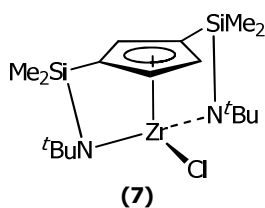
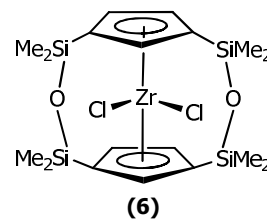
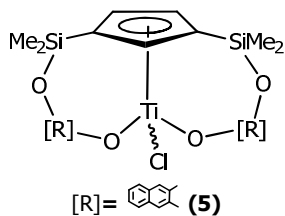
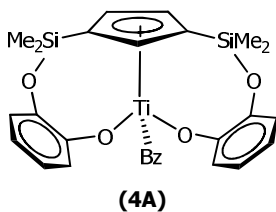
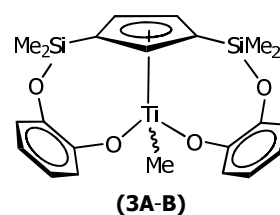
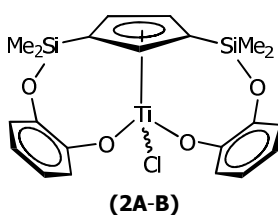
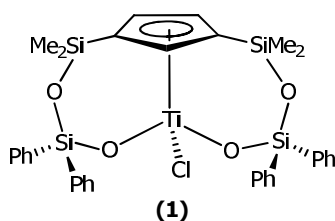




*A mí familia*



# ÍNDICE DE COMPUESTOS.





## ABREVIATURAS

Para facilitar la lectura de esta Memoria, se incluye la siguiente ordenación alfabética de las abreviaturas utilizadas.

activ.	actividad
$n$ Bu	<i>n</i> -butilo (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
$t$ Bu	<i>tert</i> -butilo (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , CMe <sub>3</sub> )
Bz	bencilo (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>2</sub> Ph)
Cg	centroide del anillo de ciclopentadienilo
CGC	complejo de geometría forzada
C <sub>ipso</sub>	carbono ipso
CN $n$ Bu	<i>n</i> -butilisocianuro
conv.	conversión
Cp	ciclopentadienilo ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
Cp*	pentametilciclopentadienilo ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )
d	doblete (RMN)
<i>D</i>	dextrógiro
DSC	calorimetría diferencial de barrido
EEE	representación de la triada de etileno-etileno-etileno del copolímero de etileno-1-hexeno
EHE	representación de la triada de etileno-hexeno-etileno del copolímero de etileno-1-hexeno
ER	especie en reposo
Et	etilo (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )
ET	estado de transición
eq.	equivalente
EXSY	EXchange SpectroscopY (RMN)
FLP	pares frustrados de Lewis
g-HMBC	gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation (RMN)
g-HSQC	gradient Heteronuclear Simple Quantum Correlation (RMN)
GTP	proceso de transferencia de grupo
HDPE	polietileno de alta densidad
HHE	representación de la triada de hexeno-hexeno-etileno del copolímero de etileno-1-hexeno
HHH	representación de la triada de hexeno-hexeno-hexeno del copolímero de

	etileno-1-hexeno
I	eficiencia del catalizador
IC	intermedio de coordinación
Ins	inserción
$J$	constante de acoplamiento espín-espín a través de n enlaces (RMN)
L	ligando
<i>L</i>	levógiro
LA	ácido de Lewis
LB	base de Lewis
LLPE	polietileno baja densidad
LPP	polimerización por pares de Lewis
M	metal
m-	posición meta en un grupo arilo
m	multiplete (RMN)
Maldi-TOF	Desorción/Ionización por láser asistida por matriz con detector de tiempo de vuelo
MAO	metilaluminoxano
Me	metilo (CH <sub>3</sub> )
mm	triada isotáctica
MMA	metilmetacrilato
MMAO	metilaluminoxano modificado
Mn	peso molecular promedio en número
mr	triada atáctica
Mw	peso molecular promedio en peso
nd	no determinado
NOESY	nuclear overhauser effect spectroscopy (RMN)
o-	posición orto en un grupo arilo
PBMA	polibutilmetacrilato
PCL	policaprolactona
PDI	polidispersidad (Mw/Mn)
PE	polietileno
PGA	poliglicolato
PEHE	copolímero etileno-1-hexeno
Ph	fenilo (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
PLA	polilactida
PLLA	poli- <i>L</i> -lactida

PLGA	copolímero de glicolato y lactida
PMMA	polimetilmetacrilato
pmm	partes por millón (RMN)
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -propilo (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )
<sup>n</sup> Pr	<i>n</i> -propilo (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )
R	alquilo o sustituyente
PP	polipropileno
RH	alcano
RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13 desacoplado de protón
RMN- <sup>19</sup> F	Resonancia Magnética Nuclear de flúor 19
RMN- <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN- <sup>15</sup> N	Resonancia Magnética Nuclear de nitrógeno 15
RMN- <sup>29</sup> Si	Resonancia Magnética Nuclear de silicio 29
ROP	polimerización por apertura de anillo
rr	triada sindiotáctica
s	singlete (RMN)
sa	singlete ancho (RMN)
t	triplete (RMN)
t.a.	temperatura ambiente
T <sub>g</sub>	temperatura de transición vítrea
T <sub>m</sub>	temperatura de fusión
TMS	tetrametilsilano
TOF	turnover frequency
X	sustituyente aniónico (haluro o alquilo)
Δδ	diferencia de desplazamiento químico en ppm (RMN)
δ	desplazamiento químico en ppm (RMN)
μ	disposición puente
ρ	densidad
Δ	proceso inducido térmicamente









## *Índice.*


*Pág.*

### *Introducción general.*





I.1.	Antecedentes bibliográficos.	3
I.1.1.	Catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta (ZN).	4
I.1.2.	Catalizadores homogéneos de metales del grupo IV.	5
	 Catalizadores diciclopentadienilo de metales del grupo IV. (Complejos metalloceno).	6
	 Complejos de geometría forzada (CGC).	8
	 Complejos de doble geometría forzada.	9
I.1.3.	Complejos postmetallocenos.	10
I.2.	Objetivos y distribución de la tesis.	11
I.3.	Bibliografía.	13

### *Capítulo 1. Síntesis y caracterización de complejos de metales del grupo IV.*

1.1.	Antecedentes bibliográficos.	21
1.1.1.	Complejos (alcoxo)ciclopentadienilo descritos para metales del grupo IV.	22
1.1.2.	Métodos de síntesis descritos para complejos ansa-monociclopentadienilo de metales del grupo IV.	24
1.2.	Síntesis, caracterización y reactividad de los derivados 1,3-[dimetilsilil(dioxo)] ciclopentadienilo de titanio (IV).	30
1.2.1.	Síntesis y caracterización de los derivados 1,3-[dimetilsilil(dioxo)] ciclopentadienilcloro de titanio (IV) ( <b>1</b> y <b>2A-B</b> )	31
1.2.2.	Síntesis y caracterización de los compuestos 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)]ciclopentadienilalquilo de titanio (IV) ( <b>3A-B</b> y <b>4A</b> ).	42
1.2.3.	Reacción de isomerización de los complejos 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)] ciclopentadienilo de titanio (IV).	51
	 Síntesis y caracterización de los complejos 1,3-[dimetilsilil(1,2-	53

	naftalenodioxo)] ciclopentadienilcloro de titanio (IV) ( <b>5A-B</b> ).	
	Estudio del complejo 1,3-[dimetilsilil(1,2-naftalenodioxo)] ciclopentadienilcloro de titanio (IV) ( <b>5A-B</b> ) por espectroscopía de intercambio (EXSY).	57
1.3.	Síntesis y caracterización del complejo 1,3-[(dimetilsilil) <sub>2</sub> oxo] diciticlopentadienilcloro de zirconio (IV) ( <b>6</b> ).	60
1.4.	Síntesis y caracterización de los complejos bis[dimetilsilil( <i>terc</i> -butil)amido]ciclopentadienilo de zirconio (IV) <b>7 a 11</b> .	66
1.5.	Estudios preliminares de polimerización.	70
1.5.1.	Etileno.	71
1.5.2.	Metilmetacrilato (MMA).	73
1.5.3.	<i>L</i> -lactida.	74
1.6.	Bibliografía.	76

## Capítulo 2. Polimerización de $\alpha$ -olefinas.

2.1.	Antecedentes bibliográficos.	83
2.1.1.	Simetría de los catalizadores y su relación con la microestructura del polímero.	84
2.1.2.	Mecanismo de polimerización de $\alpha$ -olefinas.	88
	Inserción y Propagación.	90
	Selectividad de la inserción.	91
	Control de sitio versus Control de final de cadena.	94
	Transferencia o terminación de cadena.	95
2.1.3.	Procesos de oligomerización.	97
2.2.	Discusión de resultados.	99
2.2.1.	Etileno.	100
2.2.2.	Propileno.	105
2.2.3.	1-Hexeno.	112
2.2.4.	Copolimerización etileno-1-hexeno.	121
2.3.	Bibliografía.	128

### Capítulo 3. Polimerización de metilmetacrilato (MMA).














3.1.	Antecedentes bibliográficos.	137
3.1.1.	Polimerización por vía radicalica.	138
3.1.2.	Polimerización de MMA por vía aniónica.	139
3.1.3.	Polimerización de MMA mediante procesos de coordinación-adición (GTP).	140
	A) Mecanismo de polimerización de MMA monometálico.	142
	B) Mecanismos de polimerización de MMA bimetálicos.	143
3.1.4.	Polimerización de MMA por pares frustrados de Lewis (FLP).	147
3.1.5.	Procesos de desactivación más comunes para complejos catiónicos de metales del grupo IV.	149
3.1.6.	Tacticidad y control del proceso de polimerización.	152
3.1.7.	Caracterización del PMMA mediante RMN.	153
3.2.	Discusión de resultados.	155
3.2.1.	Formación y caracterización de las especies catiónicas ( <b>11-18</b> ). Transferencia del anillo C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> como principal reacción de desactivación.	156
3.2.2.	Polimerización de MMA empleando los complejos catiónicos bis[dimetilsilil( <i>terc</i> -butil)amido]ciclopentadienilo de zirconio (IV) ( <b>11-18</b> ).	167
3.2.3.	Caracterización del PMMA, eficiencia, pruebas experimentales y propuesta de un mecanismo de reacción para la polimerización de MMA catalizada por los complejos <b>11-18</b> .	172
3.3.	Bibliografía.	185

### Capítulo 4. Polimerización de lactida.

4.1.	Antecedentes bibliográficos.	193
4.1.1.	Mecanismo y consideraciones generales de la ROP.	193
4.1.2.	Tacticidad y control del proceso de polimerización.	195
4.1.3.	Catalizadores organometálicos para ROP.	198
4.2.	Resultados y discusión.	201
4.2.1.	Estudio de polimerización de L-lactida con los complejos 1,3-[dimetilsilil( <i>terc</i> -butil)amido]ciclopentadienilbencilo de zirconio (IV)	201

(8) y 1,2-[dimetilsilil( <i>terc</i> -butil)amido]ciclopentadienilmetilo de zirconio (IV) (10)	
4.2.2. Síntesis y caracterización de complejos alcoxo e iminoacilo de titanio y zirconio (IV) <b>19-23A</b> .	205
4.2.3. Estudios preliminares de polimerización de <i>L</i> -lactida con los complejos <b>19-23A</b> .	211
4.3. Bibliografía.	213




## Capítulo 5. Parte Experimental.

5.1. Condiciones generales de trabajo.	219
5.2. Técnicas estructurales y de análisis.	219
 Análisis Elemental.	219
 Resonancia Magnética Nuclear.	219
 Difracción de rayos X.	220
 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	223
 Cromatografía por permeación de gel (GPC).	223
 Espectroscopía de Masas (Maldi-TOF).	223
 Cromatografía de Gases (GC).	223
5.3. Productos de partida utilizados.	224
5.4. Descripción de las preparaciones de los complejos.	225
5.5. Descripción de las pruebas de polimerización.	231
 Polimerización de etileno.	231
 Polimerización de propileno.	232
 Polimerización de 1-hexeno.	232
 Copolimerización de etileno-1-hexeno.	233
 Polimerización de MMA.	233
 Polimerización de <i>L</i> -lactida.	234
5.6. Bibliografía.	234

## Capítulo 6. Conclusiones 239

## Chapter 7. Summary and conclusions.

7.1. Introduction.	245
--------------------	-----

7.2.	Results and discussion.	247
7.2.1.	Synthesis of 1,3-[dimethylsilyl(dioxo)]cyclopentadienylchloro titanium (IV) complexes <b>1</b> , <b>2A-B</b> and <b>5A-B</b> .	247
7.2.2.	Synthesis of 1,3-[dimethylsilyl(dioxo)]cyclopentadienylalkyl titanium (IV) complexes <b>3A-B</b> and <b>4A</b> .	250
7.2.3.	Synthesis of 1,3-[dimethylsilyl(oxo)]dicyclopentadienylchloro zirconium (IV) complex <b>6</b> .	251
7.2.4.	Synthesis of the double silyl- $\eta^1$ -amido-bridged chloro and alkyl complexes <b>7-10</b> .	252
7.2.5.	Preliminary polymerization studies.	253
	$\alpha$ -olefin polymerization.	254
	MMA polymerization.	254
	L-lactide polymerization.	255
7.2.6.	$\alpha$ -Olefin polymerization studies with the diansa-metallocene <b>6</b> .	255
7.2.7.	MMA polymerization studies with the double silyl- $\eta^1$ -amido complexes <b>8-10</b> .	257
7.2.8.	L-lactide polymerization studies with complexes <b>8</b> and <b>10</b> .	262
7.2.9.	Synthesis and characterization of the alkoxo and iminoacyl complexes <b>19-23A</b> .	263
7.2.10.	L-lactide preliminary polymerization studies with complexes <b>19-23A</b> .	264
7.3.	Conclusions.	265
7.4.	References.	267



## *Introducción General.*

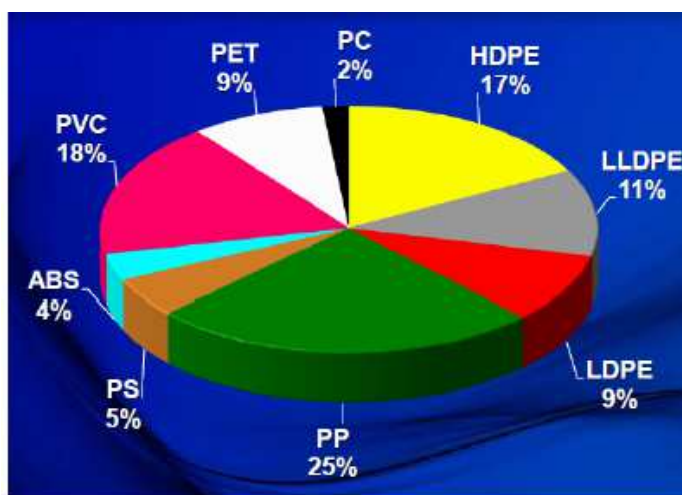




## I. Introducción general.

### I.1. Antecedentes bibliográficos.

Los descubrimientos realizados por Karl Ziegler y Giulio Natta en 1953 sobre la síntesis de poli- $\alpha$ -olefinas mediante reacciones catalíticas son algunos de los aportes más significativos de la química del siglo XX. La relevancia del trabajo de ambos científicos sobre la polimerización de etileno y la polimerización estereoselectiva de propileno con catalizadores heterogéneos les hizo merecedores del Premio Nobel de Química en 1963.<sup>1</sup> Desde entonces, la influencia de estos materiales en nuestra calidad de vida ha ido aumentando llegando a ser indispensables en distintas áreas de la vida cotidiana y de la industria. En 2012 la producción mundial de polímeros alcanzó las 211 millones de toneladas, de las cuales un 62 % (131 millones de toneladas) se correspondían a distintas poli- $\alpha$ -olefinas (figura 1).<sup>2</sup>



**Figura 1.** Distribución de la producción de polímeros del 2012 según la naturaleza del material.<sup>2</sup>

Las poli- $\alpha$ -olefinas se pueden reciclar mecánicamente o por incineración sin vertidos tóxicos, sin embargo, su incapacidad de descomponerse en condiciones naturales y su extendido empleo hacen que una vez usadas se acumulen contaminando el agua y la tierra durante tiempos prolongados. Este problema medio ambiental, la disminución de las reservas de combustibles fósiles y la necesidad de cubrir las demandas de una industria cada vez más específica han llevado a la búsqueda de materiales capaces de sustituir a medio plazo a las poli- $\alpha$ -olefinas. Ejemplos de materiales más respetuosos con el medio

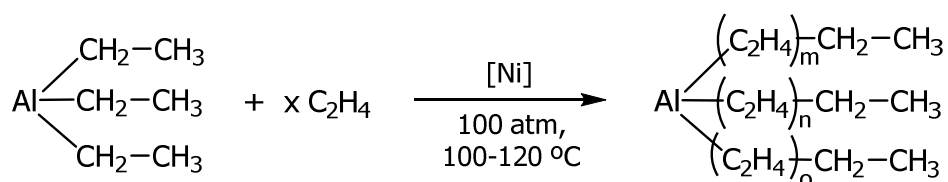
ambiente son el polimetilmetacrilato (PMMA) y la polilactida (PLA). El primero de estos polímeros es totalmente reconvertible por pirólisis<sup>3</sup> lo que facilita su reutilización y reciclaje, mientras que los polímeros de ésteres cíclicos, como la PLA, son biodegradables y biocompatibles siendo adecuados para aplicaciones en campos tan sensibles como la biomedicina o la farmacia.<sup>4</sup>

Actualmente el desarrollo de la síntesis organometálica se centra en la obtención de complejos capaces de polimerizar varios monómeros con control de la estereoregularidad del proceso y el peso molecular de los polímeros. Este interés científico en la producción de polímeros "hechos a medida" a partir de "catalizadores de diseño" es el centro de atención de numerosos grupos de investigación tal y como demuestran las innumerables patentes y trabajos publicados en este campo.

El propósito de esta introducción es presentar los antecedentes que motivaron la realización de esta Tesis doctoral y cómo se inserta nuestro trabajo en el estado actual del tema. Nos hemos centrado en las principales características y modificaciones realizadas a los catalizadores de polimerización de olefinas, desde que el descubrimiento de los sistemas catalíticos Ziegler-Natta (ZN) heterogéneos redefiniera el mundo de los polímeros.

### ***I.1.1. Catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta (ZN).***

Los primeros catalizadores heterogéneos del tipo ZN fueron descubiertos accidentalmente por Karl Ziegler y colaboradores cuando observaron que pequeñas trazas de níquel catalizaban la reacción de obtención de polietileno en presencia de alquilo de aluminio (esquema 1).<sup>1c</sup>



**Esquema 1.** *Oligomerización catalítica de etileno descrita por Ziegler.*

Posteriormente, Ziegler probó la actividad de varias mezclas de sales de metales de transición con alquilo de aluminio concluyendo que los sistemas más activos eran los correspondientes a sales de metales de los grupos IV, V y VI. Los derivados de titanio

resultaron ser los más eficientes, siendo capaces de sintetizar PE lineal de alto peso molecular en condiciones suaves de reacción.<sup>1c</sup>

De manera independiente, Giulio Natta descubrió que estos catalizadores de titanio eran capaces de polimerizar  $\alpha$ -olefinas de manera estereoregular. Para el polipropileno se describieron tres estructuras distintas observándose que el aspecto físico y las propiedades mecánicas del polímero dependían directamente de la estructura.<sup>1a,b</sup>

En la actualidad, la mayoría de los catalizadores de polimerización y copolimerización de  $\alpha$ -olefinas empleados a escala industrial son heterogéneos y se basan en sistemas tipo ZN ( $[M]/AlR_3$ ) o en impregnaciones de distintos derivados de cromo en sílice. Ejemplos de estos últimos sistemas son el catalizador de Phillips,  $Cr_2O_3/SiO_2$ , y el empleado por Union Carbide,  $Cp_2Cr/SiO_2$ .<sup>5</sup> Las principales ventajas que tiene el empleo de los sistemas ZN heterogéneos en la industria son su fácil separación de los productos de reacción y su alta resistencia a la desactivación. No obstante, estos catalizadores heterogéneos son poco activos en procesos de copolimerización etileno-1-alceno y generan copolímeros con amplios rangos de peso moleculares.<sup>1,6</sup>

La alternativa a estos catalizadores heterogéneos son los complejos organometálicos utilizados en fase homogénea. El estudio y empleo de estos catalizadores se justifica por su capacidad de polimerizar estereoselectivamente distintas  $\alpha$ -olefinas con valores altos de actividad catalítica y estrechas polidispersidades.<sup>6c,d,7</sup> La existencia de varias patentes que protegen el empleo de algunos de estos complejos organometálicos evidencia el interés de la academia y la industria sobre estos derivados.<sup>8</sup>

### ***1.1.2. Catalizadores homogéneos de metales del grupo IV.***

La principal diferencia entre los catalizadores ZN heterogéneos y complejos organometálicos radica en la naturaleza homogénea del proceso, como consecuencia, los centros activos de los derivados organometálicos presentan una única geometría y se comportan como catalizadores de sitio único. La idéntica geometría de todos los centros metálicos justifica los estrechos valores de PDI de los polímeros obtenidos con derivados organometálicos.

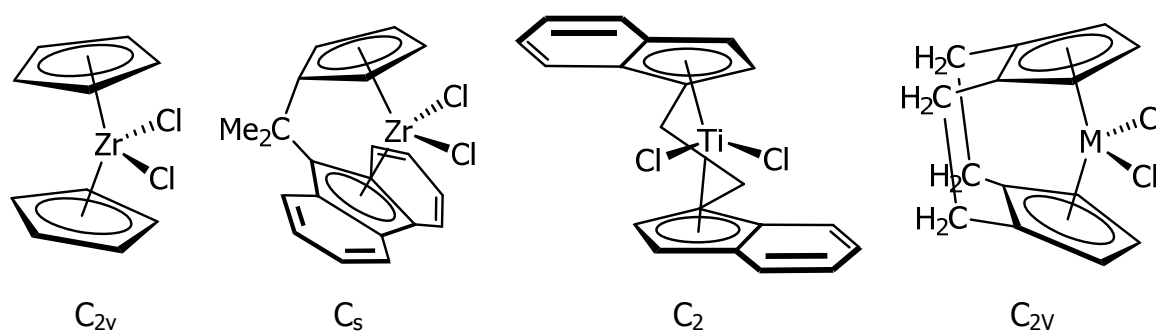
Los primeros complejos organometálicos empleados en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas como catalizadores homogéneos fueron los complejos dicitropentadienilo (metaloceno) de metales del grupo IV,<sup>9</sup> encontrándose que eran capaces de polimerizar distintas olefinas con actividades catalíticas altas y control de la estereoregularidad del proceso. El continuo

estudio de estos compuestos con el objetivo de mejorar su desempeño catalítico indujo un gran desarrollo en el campo de la síntesis organometálica. Resultado de estas investigaciones surgieron catalizadores monociclopentadienilo de geometría forzada<sup>7f,10</sup> y postmetalocenos<sup>11</sup> en los que el empleo de ligandos polidentados es un factor común a la hora de conseguir una mayor estabilidad de la especie activa, un aumento de la actividad catalítica o un mejor control de la estereoregularidad del proceso. La estructura general y las características de cada una de estas familias, así como la influencia de estas en procesos de polimerización se incluyen en los siguientes apartados.

### 🚧 **Catalizadores diciclopentadienilo de metales del grupo IV (Catalizadores tipo metaloceno).**

Los complejos diciclopentadienilo de metales del grupo IV (figura 2) fueron sintetizados por primera vez por Wilkinson<sup>9a</sup> durante los años 50 y probados como catalizadores en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas por Breslow.<sup>9b</sup> Sin embargo, la poca actividad mostrada por estos sistemas homogéneos del tipo  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2/\text{AlR}_3$  limitaron su empleo y los dejaron a la sombra de los catalizadores ZN heterogéneos hasta finales de los 70. El descubrimiento de que trazas de agua activaban los sistemas  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2/\text{AlR}_3$ , habitualmente inactivos y la posterior introducción del metilaluminoxano (MAO) como cocatalizador<sup>12</sup> impulsó el estudio y empleo de estos complejos como catalizadores de  $\alpha$ -olefinas.

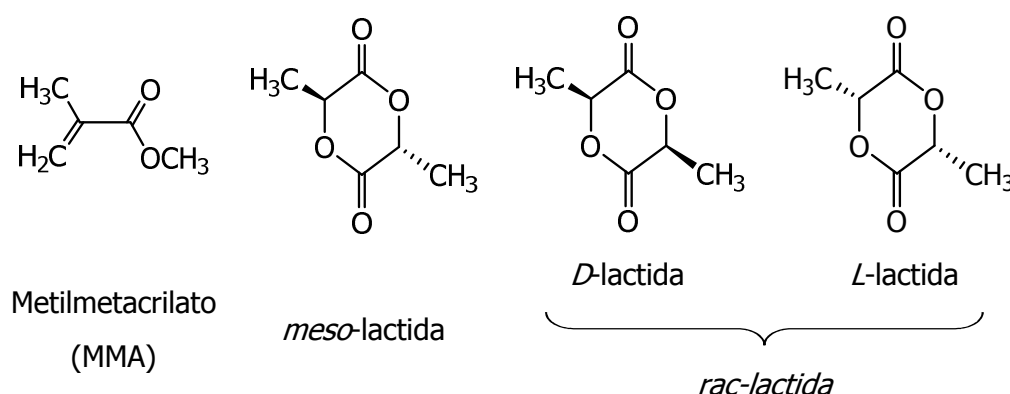
La naturaleza homogénea de estos sistemas catalíticos permitió estudiar el mecanismo de reacción por el que transcurría la polimerización y demostró la existencia de una única simetría para cada centro activo. El mecanismo determinado para estos complejos en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas se conoce como mecanismo Cossee-Arman y es el mismo que siguen los catalizadores ZN heterogéneos, esta coincidencia es la razón por la que estos complejos también son conocidos como catalizadores ZN homogéneos (figura 2).



**Figura 2.** Ejemplos de catalizadores ZN homogéneos.

El mecanismo Cossee-Arlman<sup>13</sup> se basa en repetidos procesos de coordinación e inserción del monómero siendo imprescindible que exista un hueco de coordinación en el centro metálico y un grupo alquilo en la posición de coordinación vecina a éste. Como primer paso la molécula de  $\alpha$ -olefina se coordina al metal a través de su doble enlace, para luego insertarse en el enlace M-R vecino. La repetición de estos dos pasos, coordinación e inserción, hacen posible el crecimiento de la cadena polimérica. Los procesos de terminación vendrán dados, de manera general, por eliminación  $\alpha$  o  $\beta$  de la cadena de polímero, por transferencia de ésta al átomo de aluminio del cocatalizador o por reacción con agentes externos que se adicionan al tiempo de reacción deseado (ver introducción del capítulo 2).

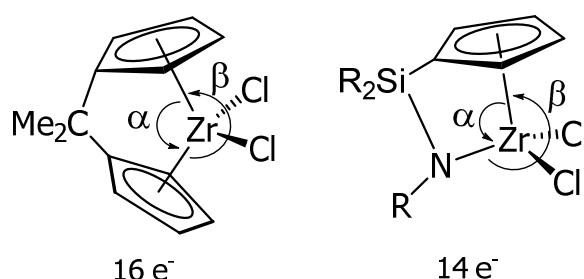
El desarrollo alcanzado en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas con catalizadores dicitopentadienilo es muy amplio. Entre sus principales contribuciones están los catalizadores *ansa*-metalocenos, en estos complejos las distintas simetrías provocan la obtención de polímeros con microestructuras específicas (ver introducción del capítulo 2).<sup>12b,14</sup> En la actualidad algunos de estos complejos han dado el salto a la industria y son empleados como catalizadores de  $\alpha$ -olefinas aunque con algunos inconvenientes. En general, los complejos dicitopentadienilo son poco estables a temperaturas altas de trabajo y tienden a producir polímeros de bajo peso molecular en condiciones drásticas de reacción.<sup>6d</sup> A pesar de esto, numerosos complejos dicitopentadienilo han sido estudiados como catalizadores de monómeros polares como metilmetacrilato (MMA)<sup>15</sup> y ésteres cíclicos (figura 3).<sup>16</sup>



**Figura 3.** Estructuras del MMA y lactida.

### 🚩 **Complejos de geometría forzada (CGC).**

La sustitución de los anillos Cp en un complejo metalloceno por un ligando quelato del tipo  $\eta^5$ -ciclopentadienilo- $\eta^1$ -amido permitió el desarrollo de catalizadores más activos y estables.<sup>7f</sup> Estos derivados, conocidos como complejos de geometría forzada (CGC), poseen una reactividad especial debido a la particular configuración de su centro metálico. Los CGC son sistemas de 14 electrones con centros metálicos más ácidos y por tanto más reactivos que sus predecesores de 16 electrones, los metallocenos (figura 4).<sup>6d,17</sup> Por otra parte, la presencia del grupo amido mejora la estabilidad del centro metálico por donación de densidad electrónica vía  $\pi$ , lo que explica la mayor estabilidad de los complejos CGC frente a condiciones drásticas de reacción como elevadas temperaturas y altísimas cantidades de MAO. Por ejemplo, los complejos CGC mantienen su estructura por encima de los 160 °C, mientras que los metallocenos de titanio se desactivan por reducción a especies de  $Ti^{3+}$  en las mismas condiciones.<sup>6d,18</sup>



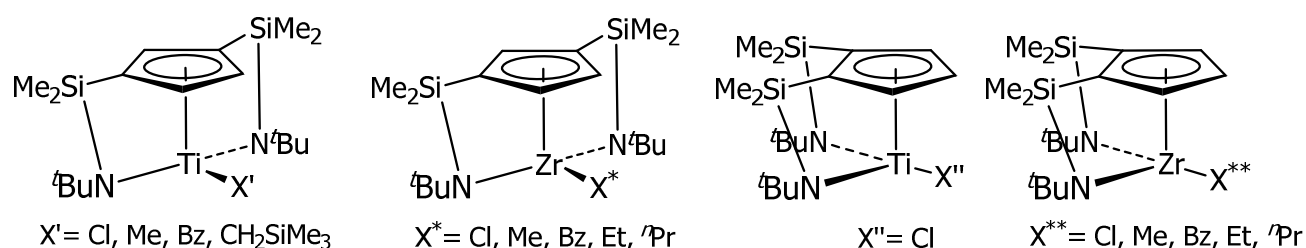
**Figura 4.** Comparación estructural entre complejos metalloceno y de geometría forzada.

Otra característica de los complejos CGC es su geometría, la presencia del grupo sililamido hace que el ángulo  $\alpha$ (Cp<sub>c</sub>-M-N) sea 25-30° menor que el correspondiente ángulo  $\alpha$ (Cp<sub>c</sub>-M-Cp<sub>c</sub>) de los sistemas metalloceno (figura 4). Esta disminución del ángulo  $\alpha$  fuerza obligatoriamente la apertura del ángulo complementario  $\beta$  haciendo que la esfera de coordinación en los derivados CGC sea más amplia y despejada que la de los metallocenos correspondientes.<sup>17</sup> Esta característica facilita la incorporación de moléculas de gran volumen a la esfera de coordinación de los CGC y que sean, en consecuencia, catalizadores más activos en procesos de copolimerización de etileno-1-hexeno.<sup>6d,19</sup> Además, estos complejos han sido descritos en la bibliografía como catalizadores de olefinas polares como MMA.<sup>20</sup>

Las nuevas posibilidades que brindaron los CGC han supuesto una revolución en el campo de la polimerización de olefinas. En 1992 las compañías Exxon y Dow, de manera independiente, patentaron el empleo de complejos CGC de metales del grupo IV para la producción de copolímeros en fase homogénea a escala industrial.<sup>8a,b</sup>

### **Complejos de doble geometría forzada.**

Como una evolución de los derivados CGC nuestro grupo de investigación describió la síntesis de complejos de doble geometría forzada de titanio y zirconio (figura 5).<sup>21</sup>



**Figura 5.** Estructura general de un complejo de doble geometría forzada.

El estudio de polimerización de  $\alpha$ -olefinas con estos complejos demostró que los derivados bencilo eran capaces de polimerizar etileno con una actividad catalítica del orden de 100 kg/mol h atm y pesos moleculares aproximados de  $6 \times 10^6$  g/mol. Estos resultados, valor de actividad catalítica y las características del polietileno (PE),<sup>11d,21a,21d</sup> mejoraban el comportamiento catalítico descrito para especies CGC con un solo puente sililamido en la polimerización de etileno.<sup>22</sup> Además, estos derivados bencilo de titanio y zirconio resultaron ser activos en la copolimerización de etileno-1-hexeno y en la polimerización de propileno, obteniéndose polímeros de elevado peso molecular, valores de polidispersidad cercanos a 2 y en el caso del propileno, polímeros atácticos.<sup>8d,21a,21d</sup> Estos resultados nos permiten describir a las especies catalíticas derivadas de los complejos bencilo (figura 5) como muy estables, manteniéndose activas durante largos periodos de tiempo sin pérdida apreciable de actividad, catalizadores de sitio único, lo que se refleja en los estrechos valores de PDI de los polímeros y especies simétricas ya que generan polipropileno atáctico.

Estas características de la especie activa resultan ser muy interesantes y novedosas ya que indican que el fragmento bis[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilo se mantiene coordinado como un ligando trianiónico al metal durante el proceso de polimerización. Por

tanto, en la formación de la especie activa, sólo el grupo bencilo, único sustituyente que no pertenece al ligando tridentado, reacciona con el cocatalizador dejando su sitio vacante. Este hecho experimental y la ausencia de un enlace M-R vecino al hueco de coordinación descartan los procesos de coordinación e inserción necesarios para que la polimerización ocurra mediante el mecanismo Cossee-Arlman. Por tanto, estos catalizadores de doble geometría forzada deben seguir un camino de reacción distinto al descrito para los catalizadores ZN heterogéneos y homogéneos en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas.

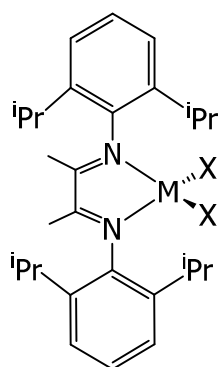
Lo inusual de estos resultados y el interés mostrado por la compañía Repsol S.A. en estos complejos activos de doble geometría forzada llevaron a patentarlos como catalizadores en la polimerización y copolimerización de  $\alpha$ -olefinas en el año 2001.<sup>8d</sup>

### ***1.1.3. Complejos postmetallocenos.***

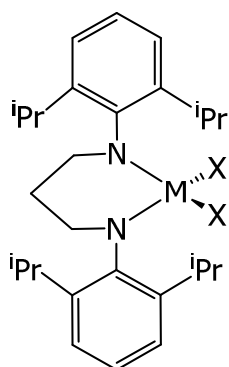
Otro gran avance en la síntesis de nuevos catalizadores en fase homogénea fue los complejos postmetallocenos. En estos compuestos el anillo ciclopentadienilo (Cp) es sustituido por un ligando quelato (figura 6).<sup>6d,11</sup>

Los primeros complejos postmetallocenos fueron los descritos por Brookhart<sup>23</sup> (**I**) y McConville<sup>24</sup> (**II** y **III**) con ligandos diimino y diamino respectivamente. Ambos derivados resultaron ser activos en la polimerización de etileno y en la copolimerización en bloques de  $\alpha$ -olefinas con altos valores de actividad catalítica. Desde entonces, una gran cantidad de trabajo ha sido desarrollado sobre la síntesis de complejos postmetallocenos, destacando los complejos con ligandos dialcoxo-diamino (tipo Salen)<sup>25</sup> (**V**), dialcoxo (**IV**<sup>26</sup> y **VIII**<sup>27</sup>) y fenoxo-imino (**VI**<sup>28</sup> y **VII**<sup>29</sup>) como los más empleados. Los resultados de polimerización encontrados para algunos de estos catalizadores son excepcionales. Entre ellos destacan la polimerización de etileno con los complejos fenoxo-imino de níquel descritos por Grubbs<sup>28</sup> (**VI**), la formación de polihexeno isoespecífico con los compuestos con ligandos salen de zirconio sintetizados Kol<sup>25</sup> (**V**) y la polimerización de estireno y copolimerización etileno-estireno con los derivados dialcoxo de titanio descritos por Okuda<sup>26-27</sup> (**IV** y **VIII**). Complejos similares se han estudiado como catalizadores de olefinas polares como MMA,<sup>30</sup> lactida y otros ésteres cíclicos.<sup>4b,31</sup>

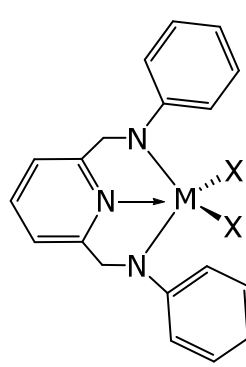




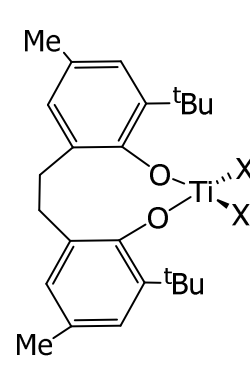
Brookhart (1995)  
M= Ni y Pd. **(I)**



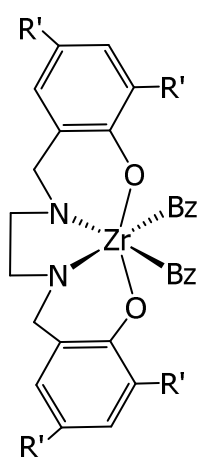
McConville (1996)  
M= Ti y Zr. **(II)**



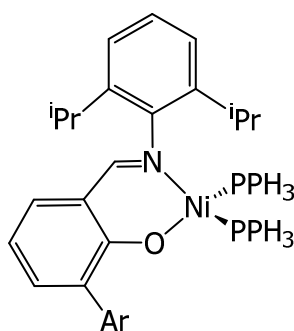
McConville (1996)  
M= Ti y Zr. **(III)**



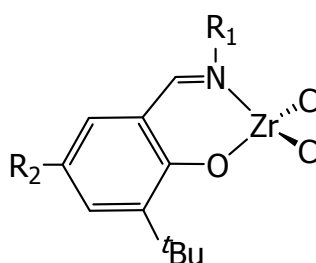
Okuda (1997)  
**(IV)**



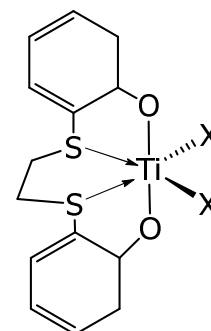
Kol (2000)  
**(V)**



Grubbs (2000)  
**(VI)**



Fujita (2002)  
M= Ti y Zr. **(VII)**



Okuda (2003)  
**(VIII)**

**Figura 6.** Complejos postmetalocenos activos en procesos de polimerización.

## 1.2. Objetivos y distribución de la tesis.

Teniendo en cuenta lo descrito en esta introducción y la experiencia de nuestro grupo de investigación en la síntesis de complejos ciclopentadienilo funcionalizados y su aplicación en procesos catalíticos nos propusimos como objetivos de este trabajo:

- La síntesis y caracterización de nuevos compuestos de doble geometría forzada con puentes siloxo o ariloxo de metales del grupo IV.
- La aplicación en procesos de polimerización de  $\alpha$ -olefinas, MMA y lactida de los nuevos complejos y de los complejos 1,2 y 1,3-[dimetilsilil(*terc*-butil)amido] ciclopentadienilo de zirconio (IV), descritos con anterioridad por nuestro grupo.

Esta Tesis Doctoral consta de siete capítulos, los cuatro primeros comienzan con una introducción específica dependiendo del tema en que se centran, continúan con la presentación y discusión de los resultados correspondientes.

✚ El capítulo 1 describe la síntesis y caracterización de nuevos complejos de titanio y zirconio con puentes siloxo o ariloxo (**1-6**) de estructura similar a los complejos con puentes sililamido descritos con anterioridad por nuestro grupo de investigación. Además, incluye brevemente la síntesis y caracterización de los complejos de doble geometría forzada **7-10**.<sup>21</sup> El último apartado del capítulo resume las pruebas preliminares de polimerización de  $\alpha$ -olefinas, MMA y *L*-lactida realizadas con algunos de los complejos descritos anteriormente (**1-10**).

✚ Los capítulos 2, 3 y 4 están dedicados a la polimerización de  $\alpha$ -olefinas, MMA y *L*-lactida respectivamente. Los catalizadores estudiados en cada proceso de polimerización son los que mejores valores de actividad o conversión presentaron en las pruebas catalíticas preliminares descritas en el capítulo 1 de la presente memoria.

- El capítulo 2 se centra en el estudio de la polimerización de  $\alpha$ -olefinas con el complejo  $[\{Zr(\eta^5-C_5H_3)_2-\mu,\mu-1,3-(Me_2SiOSiMe_2)_2\}Cl_2]$  (**6**), empleando como monómeros etileno, propileno y 1-hexeno. Se han caracterizado todos los polímeros obtenidos quedando establecidos los grupos terminales de las cadenas oligoméricas y el mecanismo de reacción que sigue el catalizador **6** en la polimerización de cada una de las  $\alpha$ -olefinas.
- El capítulo 3 aborda el estudio de la polimerización de MMA empleando como precatalizadores los complejos de doble geometría forzada **8-10**. El empleo de distintos ácidos de Lewis como cocatalizadores nos permite obtener las especies iónicas **11-18**. El estudio de la naturaleza y la estabilidad de los complejos **11-18** en disolución, además de la influencia del cocatalizador y las propiedades de los polímeros aislados nos ha permitido plantear un posible mecanismo de reacción que justifica la formación de PMMA a partir de los precatalizadores **8-10**.
- El capítulo 4 está dedicado a la polimerización de *L*-lactida. El primer apartado amplía los resultados preliminares mostrados en el capítulo 1 con los complejos **8** y **10**, demostrándose la necesidad de sintetizar nuevos complejos de titanio y zirconio con grupos iniciadores más específicos para la ROP. La síntesis de

complejos alcóxido e iminoacilo (**19-23A**) permite evaluar la influencia de estos grupos iniciadores en un entorno de doble geometría forzada en el proceso de polimerización de lactida.

- El capítulo 5 describe las condiciones generales del trabajo experimental, las técnicas estructurales y de análisis empleadas para la identificación de los complejos **1-23A**. Además, para cada proceso catalítico estudiado se recoge una breve descripción del procedimiento empleado y de las técnicas de caracterización utilizadas para los polímeros y oligómeros aislados.

✚ La memoria finaliza con un apartado de conclusiones, capítulo 6, en el que se recogen las aportaciones más significativas extraídas de los resultados de los capítulos anteriores y un breve resumen de este trabajo en inglés, capítulo 7.

El trabajo de investigación que se recoge en esta Tesis ha sido parcialmente publicado dando lugar a la siguiente aportación científica:

**"1,3-Double Siloxo-Bridged Zirconium Metallocene for Propene and 1-Hexene Regioselective Oligomerization."** Londaitsbehere, A.; Cuenca, T.; Mosquera, M. E. G.; Cano, J.; Milione, S.; Grassi, A., *Organometallics*, **2012**, 31, 5, 2108.

Además, se encuentran en preparación otros dos artículos:

**"Inversion of the configuration in di(silylaryloxo)cyclopentadienyl titanium complexes."**

**"MMA polymerization with 1,3 and 1,2- (dimethylsilyl- $\eta^1$ -amido) cyclopentadienyl zirconium (IV) complexes."**

### ***I.3. Bibliografía.***

- (1) (a) Natta, G., *J. of Polym. Sci.*, **1955**, 16, 82, 143. (b) Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 6, 1708. (c) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **1955**, 67, 19-2, 541.
- (2) Shamiri, A.; Chakrabarti, M.; Jahan, S.; Hussain, M.; Kaminsky, W.; Aravind, P.; Yehye, W., *Materials*, **2014**, 7, 7, 5069.

- (3) (a) Kaminsky, W.; Franck, J., *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, **1991**, 19, 0, 311.  
(b) Kaminsky, W.; Eger, C., *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, **2001**, 58, 781.
- (4) (a) Chisholm, M. H.; Zhou, Z. P., *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 21, 3081. (b) Dechy-Cabaret, O.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D., *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 12, 6147.
- (5) (a) Hlatky, G. G., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4, 1347. (b) Fink, G.; Steinmetz, B.; Zechlin, J.; Przybyla, C.; Tesche, B., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4, 1377. (c) Galán-Fereres, M.; Koch, T.; Hey-Hawkins, E.; Eisen, M. S., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 580, 1, 145. (d) Abbenhuis, H. C. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 8, 1058. (e) Hogan, J. P.; Banks, R. L., (*Phillips Petroleum Co*) *US-A 2 825 721*, **1958**, [*Chem. Abstr.* **1958**, 52, 8621h].
- (6) (a) Chien, J. C. W.; Nozaki, T., *J. Polym. Sci. Part A. Pol. Chem.*, **1993**, 31, 1, 227. (b) Babu, G. N.; Newmark, R. A.; Chien, J. C. W., *Macromolecules*, **1994**, 27, 12, 3383. (c) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 11, 1143. (d) Collins, R. A.; Russell, A. F.; Mountford, P., *Appl. Petrochem. Res.*, **2015**, 5, 3, 153.
- (7) (a) Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 18, 6255. (b) Alt, H. G.; Koppl, A., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4, 1205. (c) Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Swepston, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 26, 8091. (d) Alt, H. G., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1-2, 1. (e) Wang, B. Q., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1-2, 242. (f) Okuda, J., *Chem. Ber.*, **1990**, 123, 8, 1649. (g) Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E., *Organometallics*, **1990**, 9, 3, 867. (h) Shapiro, P. J.; Schaefer, W. P.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E.; Cotter, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11, 4623.
- (8) (a) Stevens, J. C.; Timmers, F. J.; Wilson, D. R.; Schmidt, G. F.; Nickias, P. N.; Rosen, R. K.; Knight, G. W.; Lai, S., *Eur. Patent Appl.*, **1991**, (Dow). (b) Canich, J. M.; Hlatky, G. G.; Turner, H. W., *PCT Appl. WO 92-00333*, **1992**, (Exxon). (c) Katayama, H.; Nabika, M.; Imai, A.; Miyashita, A.; Watanabe, T.; Johohji, H.; Oda, Y.; Hanaoka, H., *PCT Appl WO 97/03992*, **1997**, (Sumitomo). (d) Royo, P.; Cano, J.; Flores, M. A.; Peña, B., *Eur. Patent EP 1 225 179 A1*, **2001**, (Repsol).
- (9) (a) Wilkinson, G.; Pauson, P. L.; Birmingham, J. M.; Cotton, F. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 4, 1011. (b) Breslow, D. S.; Newburg, N. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 18, 5072.

- (10) Cano, J.; Kunz, K., *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 21, 4411.
- (11) (a) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 4, 428. (b) Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 5, 1745.
- (12) (a) Andresen, A.; Cordes, H. G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H. J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1976**, 15, 10, 630. (b) Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, 19, 5, 390.
- (13) (a) Cossee, P., *Tetrahedron Lett.*, **1960**, 12, 12. (b) Arlmann, E. J., *J. Catal.*, **1964**, 3, 89. (c) Arlmann, E. J.; Cossee, P., *J. Catal.*, **1964**, 3, 99. (d) Cossee, P., *J. Catal.*, **1964**, 3, 80.
- (14) (a) Ewen, J. A.; Elder, M. J.; Jones, R. L.; Haspeslagh, L.; Atwood, J. L.; Bott, S. G.; Robinson, K., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1991**, 48-9, 253. (b) Kaminsky, W., *Naturwissenschaften*, **1984**, 71, 2, 93. (c) Wild, F. R. W. P.; Wasiucionek, M.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H., *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 288, 1, 63. (d) Resconi, L.; Piemontesi, F.; Camurati, I.; Sudmeijer, O.; Nifant'ev, I. E.; Ivchenko, P. V.; Kuz'mina, L. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10, 2308.
- (15) (a) Farnham, W. B.; Hertler, W. R., *U.S. Patent 4*, **1988**, 728, 728, 706. (b) Collins, S.; Ward, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 13, 5460. (c) Soga, K.; Deng, H.; Yano, T.; Shiono, T., *Macromolecules*, **1994**, 27, 26, 7938. (d) Collins, S.; Li, Y. F.; Ward, D. G.; Reddy, S. S., *Macromolecules*, **1997**, 30, 7, 1875. (e) Spaether, W.; Klaü, K.; Erker, G.; Zippel, F.; Fröhlich, R., *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 8, 1411. (f) Bolig, A. D.; Chen, E. Y. X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 32, 7943. (g) Lian, B.; Toupet, L.; Carpentier, J. F., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 17, 4301. (h) Stojcevic, G.; Kim, H.; Taylor, N. J.; Marder, T. B.; Collins, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 41, 5523.
- (16) (a) Ren, W. S.; Zhao, N.; Chen, L.; Zi, G. F., *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**, 30, 26. (b) Alonso-Moreno, C.; Antiñolo, A.; García-Martínez, J. C.; García-Yuste, S.; López-Solera, I.; Otero, A.; Pérez-Flores, J. C.; Tercero-Morales, M. T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 7, 1139. (c) Valente, A.; Zinck, P.; Mortreux, A.; Visseaux, M.; Mendes, P. J. G.; Silva, T. J. L.; García, M. H., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2011**, 346, 1-2, 102. (d) Ning, Y.; Zhang, Y.; Rodríguez-Delgado, A.; Chen, E. Y. X.,

- Organometallics*, **2008**, 27, 21, 5632. (e) Satoh, Y.; Ikitake, N.; Nakayama, Y.; Okuno, S.; Yasuda, H., *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 667, 1–2, 42.
- (17) (a) Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E., *Organometallics*, **1990**, 9, 3, 867. (b) Shapiro, P. J.; Cotter, W. D.; Schaefer, W. P.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11, 4623. (c) Okuda, J.; Amor, F.; du Plooy, K. E.; Eberle, T.; Hultsch, K. C.; Spaniol, T. P., *Polyhedron*, **1998**, 17, 7, 1073.
- (18) (a) Sinnema, P. J.; Van der Veen, L.; Spek, A. L.; Veldman, N.; Teuben, J. H., *Organometallics*, **1997**, 16, 20, 4245. (b) Millward, D. B.; Cole, A. P.; Waymouth, R. M., *Organometallics*, **2000**, 19, 10, 1870.
- (19) (a) McKnight, A. L.; Waymouth, R. M., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 7, 2587. (b) Kempe, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 3, 468. (c) Chen, E. Y. X.; Marks, T. J., *Organometallics*, **1997**, 16, 16, 3649.
- (20) (a) Chen, E. Y. X.; Metz, M. V.; Li, L.; Stern, C. L.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 25, 6287. (b) Collins, S.; Nguyen, H.; Jarvis, A. P.; Lesley, M. J. G.; Kelly, W. M.; Reddy, S. S.; Taylor, N. J., *Macromolecules*, **2000**, 33, 5, 1508. (c) Chen, E. Y. X., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2004**, 42, 14, 3395. (d) Rodríguez-Delgado, A.; Mariott, W. R.; Chen, E. Y. X., *Macromolecules*, **2004**, 37, 9, 3092. (e) Lian, B.; Thomas, C. M.; Navarro, C.; Carpentier, J. F., *Organometallics*, **2007**, 26, 1, 187.
- (21) (a) Cano, J., *Tesis Doctoral*, **2002**, Universidad de Alcalá. (b) Cano, J.; Royo, P.; Jacobsen, H.; Blacque, O.; Berke, H.; Herdtweck, E., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 13, 2463. (c) Sudupe, M.; Cano, J.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G.; Frutos, L. M.; Castaño, O., *Organometallics*, **2010**, 29, 1, 263. (d) Cano, J.; Royo, P.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2001**, 40, 13, 2495.
- (22) Kunz, K.; Erker, G.; Döring, S.; Fröhlich, R.; Kehr, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 25, 6181.
- (23) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 23, 6414.
- (24) (a) Scollard, J. D.; McConville, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 41, 10008. (b) Scollard, J. D.; McConville, D. H.; Rettig, S. J., *Organometallics*, **1997**, 16, 8, 1810. (c) Scollard, J. D.; McConville, D. H.; Vittal, J. J., *Organometallics*, **1997**, 16, 20, 4415.
- (25) Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; Kol, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 43, 10706.

- (26) (a) Fokken, S.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; Sernetz, F. G.; Mülhaupt, R., *Organometallics*, **1997**, 16, 20, 4240. (b) Sernetz, F. G.; Mülhaupt, R.; Fokken, S.; Okuda, J., *Macromolecules*, **1997**, 30, 6, 1562.
- (27) (a) Capacchione, C.; Proto, A.; Ebeling, H.; Mülhaupt, R.; Möller, K.; Spaniol, T. P.; Okuda, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 17, 4964. (b) Capacchione, C.; Manivannan, R.; Barone, M.; Beckerle, K.; Centore, R.; Oliva, L.; Proto, A.; Tuzi, A.; Spaniol, T. P.; Okuda, J., *Organometallics*, **2005**, 24, 12, 2971.
- (28) (a) Wang, C.; Friedrich, S.; Younkin, T. R.; Li, R. T.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A.; Day, M. W., *Organometallics*, **1998**, 17, 15, 3149. (b) Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Bansleben, D. A.; Grubbs, R. H., *Science*, **2000**, 288, 5472, 1750.
- (29) (a) Yoshida, Y.; Matsui, S.; Takagi, Y.; Mitani, M.; Nitabaru, M.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Fujita, T., *Chem. Lett.*, **2000**, 11, 1270. (b) Matsui, S.; Mitani, M.; Saito, J.; Tohi, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Takagi, Y.; Tsuru, K.; Nitabaru, M.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 28, 6847. (c) Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T., *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, 344, 5, 477.
- (30) (a) Cameron, P. A.; Gibson, V. C.; Irvine, D. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 12, 2141. (b) Peace, R. J.; Horton, M. J.; Péron, G. L. N.; Holmes, A. B., *Macromolecules*, **2001**, 34, 24, 8409. (c) Cui, C.; Shafir, A.; Reeder, C. L.; Arnold, J., *Organometallics*, **2003**, 22, 17, 3357. (d) He, X.; Yao, Y.; Luo, X.; Zhang, J.; Liu, Y.; Zhang, L.; Wu, Q., *Organometallics*, **2003**, 22, 24, 4952. (e) Hsueh, M. L.; Ko, B. T.; Athar, T.; Lin, C. C.; Wu, T. M.; Hsu, S. F., *Organometallics*, **2006**, 25, 17, 4144. (f) Lian, B.; Spaniol, T. P.; Okuda, J., *Organometallics*, **2007**, 26, 26, 6653. (g) Tang, G.; Jin, G. X., *Dalton. Trans.*, **2007**, 0, 34, 3840. (h) Chen, E. Y. X., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 11, 5157. (i) Chakraborty, D.; Chen, E. Y. X., *Organometallics*, **2003**, 22, 4, 769.
- (31) (a) O'Keefe, B. J.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B., *Dalton. Trans.*, **2001**, 15, 2215. (b) Wu, J.; Yu, T. L.; Chen, C. T.; Lin, C. C., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 5–6, 602.





## Capítulo 1.

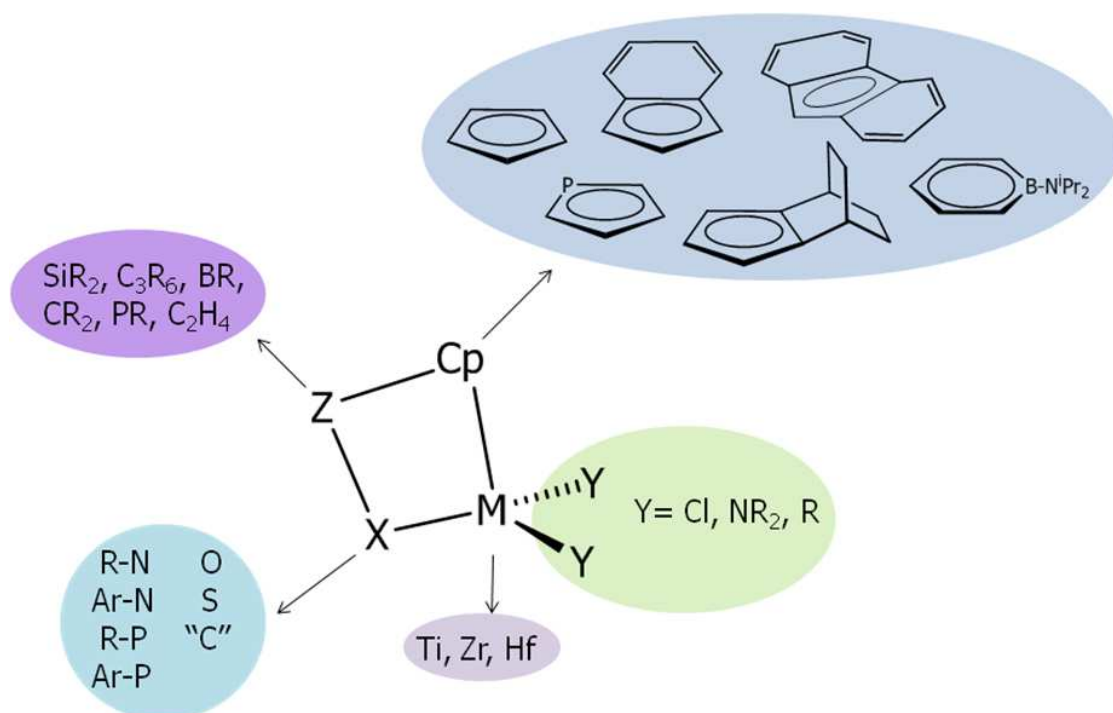
### *Síntesis y caracterización de complejos de metales del grupo IV.*



### 1.1. Antecedentes bibliográficos.

En la introducción general mencionábamos que los complejos geometría forzada del tipo amido surgieron como alternativa a los catalizadores metalloceno siendo más activos en la polimerización y copolimerización de  $\alpha$ -olefinas.<sup>1</sup> El mejor desempeño catalítico de los complejos CGC de tipo amido se puede justificar a partir de la estructura de sus centros metálicos. Estos complejos CGC de 14 electrones son muy reactivos y estables debido a la retrodonación de densidad electrónica  $\pi$  desde el átomo de nitrógeno al metal. Por otro lado, la mayor esfera de coordinación que poseen debido a la geometría forzada impuesta por el grupo amido puente, con ángulos  $\beta$  entre  $25^\circ$  y  $30^\circ$  mayores que los correspondientes ángulos  $\beta$  de los *ansa*-metalloceno, hace que sean capaces de copolimerizar  $\alpha$ -olefinas de mayor tamaño.<sup>2</sup>

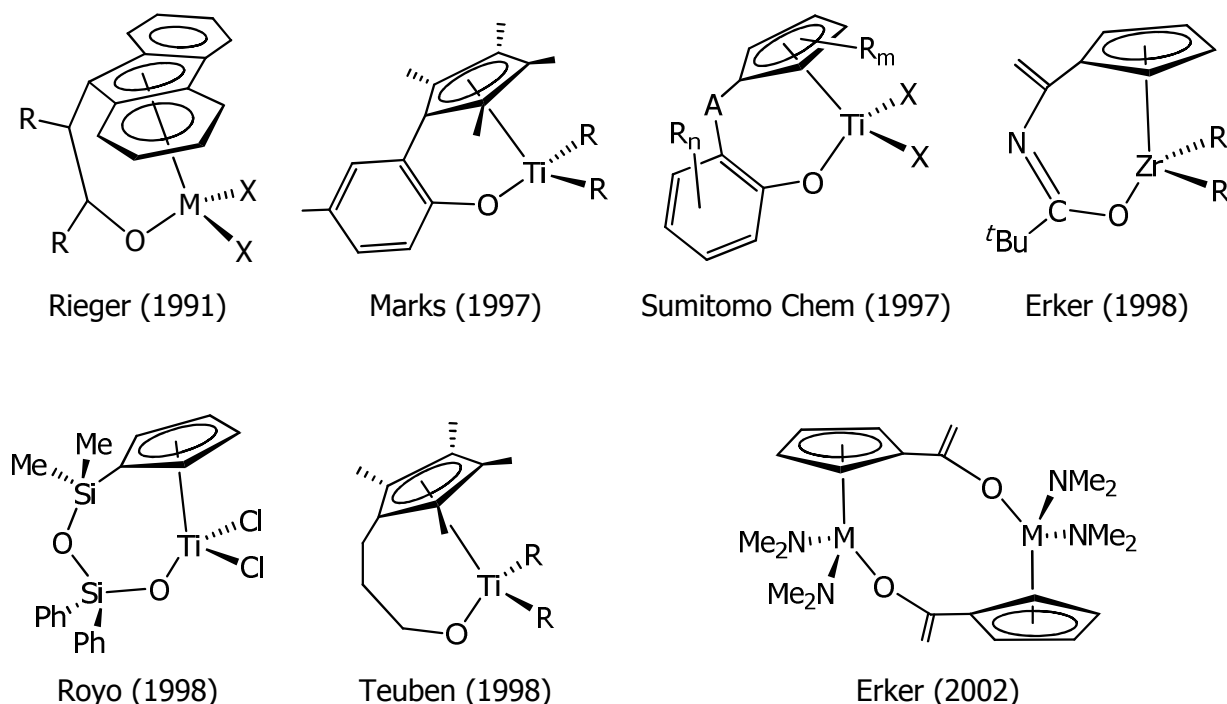
Para estos complejos de geometría forzada (CGC) de tipo amido se encuentran descritas en la bibliografía numerosas modificaciones realizadas con el objetivo de mejorar su comportamiento catalítico o de generar nuevas especies activas. Estos cambios en la estructura inicial del complejo de geometría forzada descrito por Bercaw<sup>3</sup> ha dado lugar a una gran diversidad de complejos CGC (figura 1).<sup>4</sup> La mayoría de las transformaciones se han realizado al ligando [dimetilsilil(*tert*-butil)amido] tetrametilciclopentadieno inicial.



**Figura 1.** Diversidad de complejos de geometría forzada (CGC).<sup>4</sup>

### 1.1.1. Complejos (alcoxo)ciclopentadienilo descritos para metales del grupo IV.

Como se muestra en la figura 1 el grupo puente X es uno de los puntos susceptibles a cambios en la estructura de un CGC, su reemplazo por fragmentos isoelectrónicos ha dado acceso a nuevas familias de compuestos.<sup>4-5</sup> Una de las familias más extensa es la de los complejos (alcoxo)ciclopentadienilo de metales del grupo IV<sup>5d,6</sup> (figura 2).

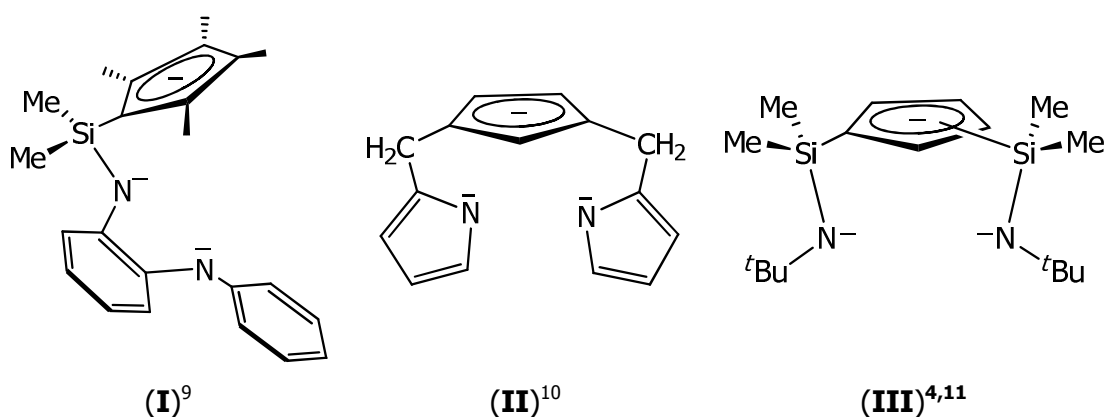


**Figura 2.** Ejemplos de complejos (alcoxo)ciclopentadienilo de metales del grupo IV.<sup>6a,b,6g-k</sup>

Los complejos PHENCIS, desarrollados por la empresa japonesa Sumitomo Chem,<sup>6h</sup> y los derivados del ligando (fenoxo)ciclopentadieno, empleados por Marks,<sup>6b</sup> constituyen los complejos (fenoxo)ciclopentadienilo de titanio (IV) más sistemáticamente estudiados en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas. En estos complejos la presencia del grupo alcoxo puente provoca la apertura de la esfera de coordinación del metal, en consecuencia, el ángulo  $\alpha$  es menor<sup>6b,6f</sup> que el encontrado para sistemas monociclopentadienilo sin puentes o *ansa*-metalloceno y similar al de los complejos CGC del tipo sililamido descritos con anterioridad.<sup>3,7</sup> Esta estructura coincide con una geometría CGC y justifica que estos derivados alcoxo(ciclopentadienilo) sean excelentes catalizadores en la polimerización de etileno y activos en la copolimerización de etileno-1-hexeno, generando materiales de alto peso molecular y polidispersidades estrechas.

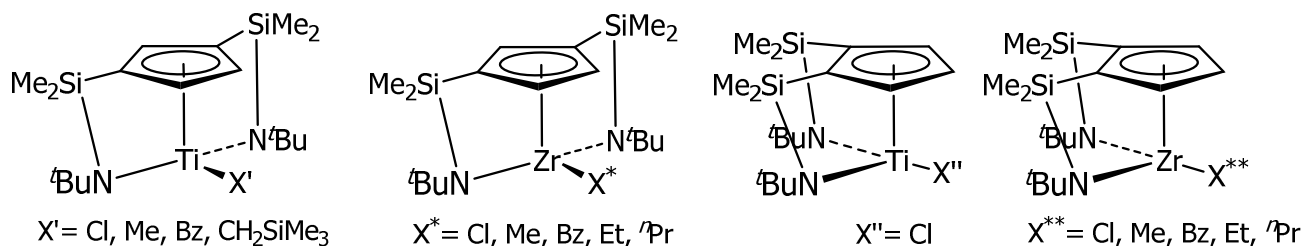
Por otra parte, se ha comprobado que la introducción de sustituyentes en las posiciones orto y para del grupo fenilo adyacente al átomo de oxígeno y la distinta naturaleza del átomo puente son los factores que más influyen en la actividad catalítica y la microestructura de los materiales que sintetizan.<sup>2a,6f,8</sup>

En general, la introducción de un ligando ciclopentadienilo quelato dianiónico mejora la estabilidad y el desempeño catalítico de los correspondientes derivados metálicos, sin embargo, los complejos con ligandos trianiónicos apenas han sido estudiados. En la bibliografía hay descritos tres ligandos trianiónicos derivados del ligando Cp (figura 3), aunque sólo es posible obtener derivados de doble geometría forzada con los ligandos **II** y **III**.



**Figura 3.** Ligandos tridentados trianiónicos derivados del ciclopentadienilo.

En los complejos derivados de los ligandos **II** y **III** la presencia de los puentes amido a ambos lados de la molécula hace que los valores de los ángulos  $\alpha$  (Cp-M-N) disminuyan hasta valores característicos de CGC. En particular, nuestro grupo de investigación ha descrito la síntesis de los complejos de doble geometría forzada de titanio y zirconio (figura 4) a partir del ligando *bis*-[dimetilsilil(*terc*-butil)amido]ciclopentadieno (**III**) de la figura 4.<sup>4,11a-c</sup>



**Figura 4.** Complejos 1,3 y 1,2 [dimetilsilil(*terc*-butil)amido]ciclopentadienilo de titanio y zirconio descritos por nuestro grupo de investigación.

### **1.1.2. Métodos de síntesis descritos para complejos *ansa*-ciclopentadienilo de metales del grupo IV.**

En las últimas décadas se ha descrito la síntesis de numerosos complejos *ansa*-ciclopentadienilo de metales del grupo IV siguiendo diferentes rutas. En general, estas vías de síntesis se pueden agrupar en tres métodos dependiendo de la manera en que se coordine el ligando al centro metálico y de cuando ocurra la formación del grupo *ansa*.

- A.** Desprotonación del ligando y metátesis.
- B.** Derivado metálico como agente desprotonante.
- C.** Formación del grupo *ansa* en un complejo organometálico previamente sintetizado.

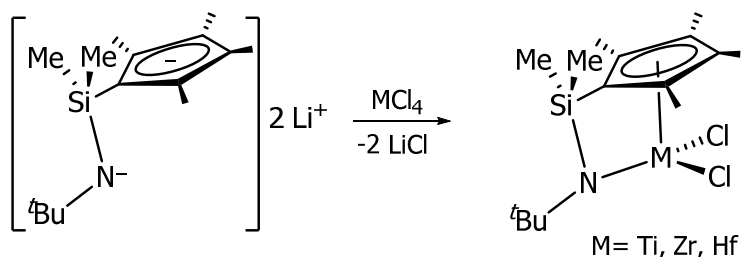
#### **A. Desprotonación del ligando y metátesis.**

Este método consiste en preparar un reactivo intermedio derivado del precursor neutro deseado y que tiene como función la transferencia del ligando al metal. Dicho reactivo puede ser: aniónico (1), en forma de sal metalada, preparado en una reacción ácido-base en la que el precursor neutro se hace reaccionar con un agente desprotonante (LiMe, Li<sup>n</sup>Bu, KH, NaH, RMgCl), o neutro (2), en forma de un derivado trialquilsililo, que a su vez se prepara en una reacción adicional entre el agente aniónico con trialquildorosilano.

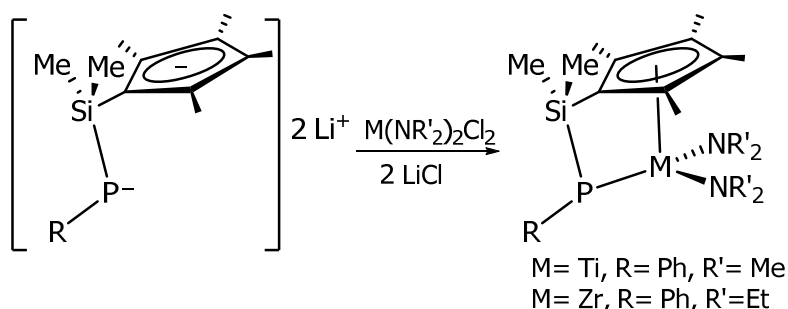
Finalmente, la reacción de metátesis del agente aniónico o neutro que transfiere el ligando con el haloderivado metálico homoléptico ( $MX_4$ ) o heteroléptico ( $MR_2X_2$ ) (esquema 1), conduce al correspondiente complejo *ansa*-ciclopentadienilo. Los haloderivados más empleados son tetrahaluros ( $MCl_4$ ), dialquildicloruro ( $MR_2Cl_2$ ) o diamidodicloruro ( $M(NR_2)_2Cl_2$ ) a partir de los que se aíslan los complejos haluros, alquilo o amido correspondientes. El inconveniente común de estos métodos es la eliminación del LiCl que se forma como subproducto de la reacción, en estos casos, se hace necesario el tratamiento del bruto de reacción para la separación de esta sal.

##### **1. Intermedio aniónico.**

Para los intermedios aniónicos se encuentran descritos dos procedimientos generales, el primero donde la sal metalada que se emplea como reactivo de transferencia del ligando se aísla en un paso previo (esquema 1) y el segundo donde la formación de la sal ocurre "in situ" en presencia o no de exceso de agente desprotonante (esquema 2).



I. Derivado metálico homoléptico.<sup>7a</sup>

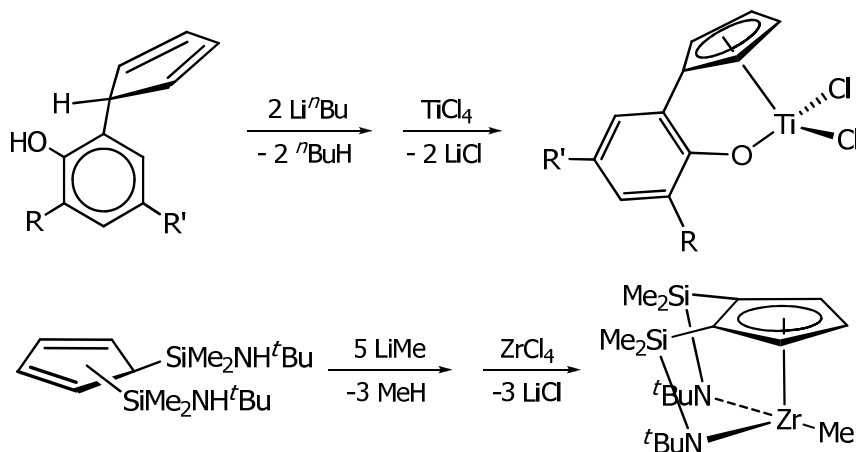


II. Derivado metálico heteroléptico.<sup>12</sup>

**Esquema 1.** Ejemplo de síntesis de complejos ansa-monociclopentadienilo a partir de intermedios aniónicos (aislados) mediante reacciones de metátesis.

Cuando se realiza la síntesis a partir del intermedio aniónico aislado los complejos finales pueden ser cloro, alquilo o amido según el derivado metálico empleado en la metátesis (esquema 1).

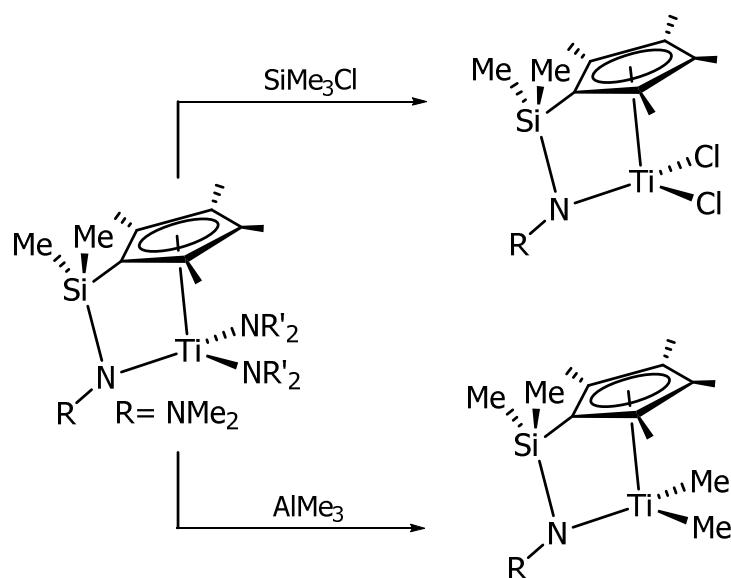
Por otro lado, cuando se obtiene el intermedio aniónico "in situ" el número de equivalentes de base añadidos determina la naturaleza del derivado organometálico final. Cuando se añaden los equivalentes necesarios para formar la sal metalada es posible aislar un derivado cloruro, mientras que si se emplea un exceso de base, LiMe, se accede directamente al correspondiente derivado metilo (esquema 2).



**Esquema 2.** Ejemplos de síntesis de complejos ansa-ciclopentadienilo a partir de intermedios aniónicos ("in situ") mediante reacciones de metátesis.<sup>6b,11a</sup>

La mayor limitación que presenta el uso de derivados metálicos amido en las reacciones de metátesis es que los complejos resultantes no suelen ser productos de gran interés. La reactividad de los complejos de metales de transición del tipo amido ha sido ampliamente estudiada y a partir de ellos no se puede acceder a un elevado número de complejos organometálicos. Por tanto, en la mayoría de los casos, cuando se sintetizan complejos amido es necesaria una etapa adicional donde se transforma este grupo en otro que permita el acceso a un mayor número de complejos con interés catalítico, por ejemplo, los complejos haluro.

Se han descrito diversas vías para modificar un complejo amido en el correspondiente derivado cloro (esquema 3), los agentes clorantes que se suelen emplear con dicho propósito pueden ser próticos, HCl ó  $\text{NEt}_3\text{HCl}$ , ó no próticos como el silano  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$ .<sup>13</sup> Adicionalmente, es posible transformar el enlace  $\text{M-NR}_2$  directamente en otro  $\text{M-Me}$  (esquema 3) por tratamiento del derivado amido con  $\text{AlMe}_3$ .<sup>13</sup>

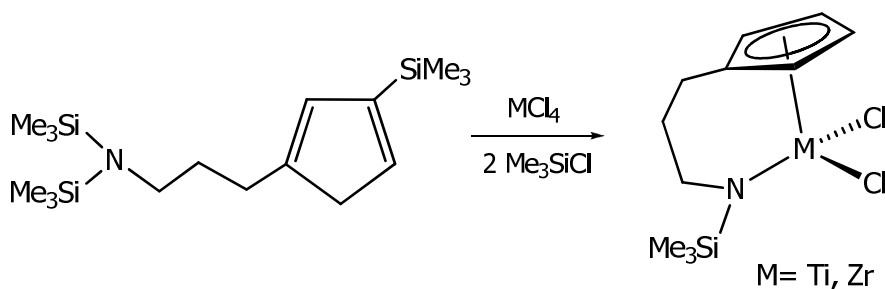


**Esquema 3.** Reacciones de transformación de derivados amido en complejos haluro o alquilo.<sup>13</sup>

## 2. Intermedio neutro.

Cuando la síntesis del complejo organometálico se realiza partiendo de un intermedio neutro la reacción de metátesis tiene lugar entre el derivado trialquilsililo del ligando que se pretende transferir y el haluro del metal correspondiente (esquema 4). Este método supone la preparación previa del derivado trialquilsililo del ligando ciclopentadieno que se desea transferir.





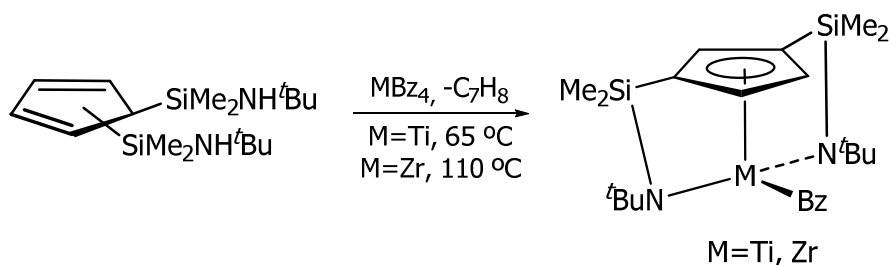
**Esquema 4.** Ejemplo de síntesis de complejos ansa-ciclopentadienilo a partir de un intermedio neutro mediante reacciones de metátesis.<sup>14</sup>

### B. Derivado metálico como agente desprotonante.

Este tipo de reacciones se emplea cuando partimos de derivados metálicos con sustituyentes básicos capaces de producir la desprotonación del ligando neutro. La incorporación del ligando a la esfera de coordinación del metal provoca la eliminación simultánea del ligando básico protonado como subproducto de la reacción. Los sustituyentes básicos más frecuentemente utilizados son derivados alquilo  $\text{MCl}_{4-n}\text{R}_n$  o amido  $\text{MCl}_{4-n}(\text{NR}_2)_n$  (esquema 5 y 6), aunque, es posible emplear derivados cloro  $\text{MCl}_4$  como productos de partida si se adiciona al medio  $\text{NEt}_3$  (esquema 8).

#### ✓ **Eliminación de alcano.**

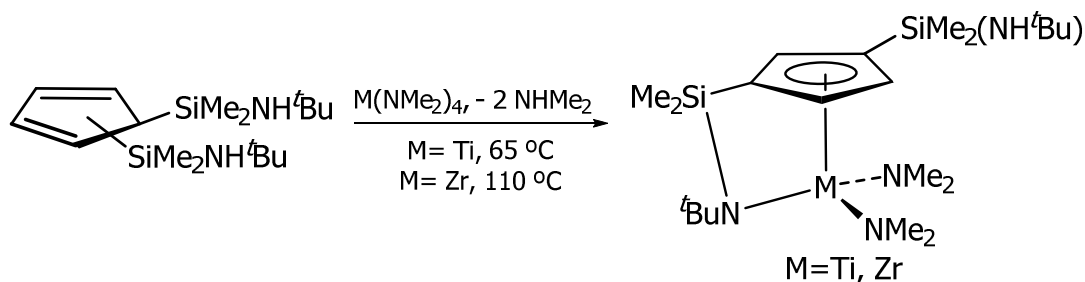
Cuando se emplea como base un reactivo del tipo  $\text{MCl}_{4-n}\text{R}_n$  la naturaleza del complejo que se obtiene, cloro o alquilo, dependerá de la cantidad de sustituyentes alquilo iniciales. Así, un derivado heteroléptico dialquildicloro genera un complejo cloro mientras que un derivado homoléptico tetraalquilo nos permite acceder al complejo alquilo correspondiente (esquema 5). La formación de alcano como subproducto de reacción hace que la transferencia del ligando al metal sea irreversible debido a su gran inercia y su poca capacidad coordinativa.



**Esquema 5.** Ejemplo de síntesis de complejos diansa-monociclopentadienilo con eliminación de alcano.<sup>11c</sup>

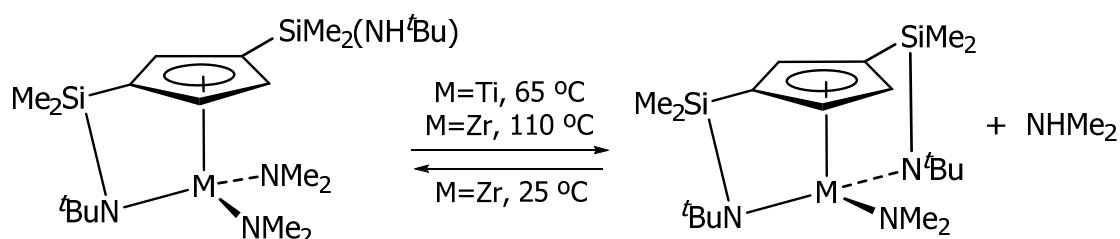
✓ **Eliminación de amina.**

Cuando la formación del derivado organometálico se fundamenta en una reacción ácido-base entre el precursor neutro y un derivado amido del metal deseado, como producto final se obtiene un complejo amido o cloro (esquema 6). Esto dependerá de la naturaleza del compuesto amido de partida.



**Esquema 6.** Ejemplo de síntesis de complejos ansa-monociclopentadienilo con eliminación de amina.<sup>11c</sup>

Uno de los inconvenientes de la aplicación de esta metodología es la formación de amina como subproducto de reacción. Esta amina libre puede participar en reacciones laterales que afectan la estabilidad o la naturaleza del complejo final. La reacción más habitual es la coordinación de la amina al centro metálico.<sup>9,11c</sup> Un ejemplo de estas reacciones laterales es la apertura de uno de los puentes sililamido en el complejo 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilamido de zirconio (IV) debido a la coordinación de la  $\text{NHMe}_2$  al centro metálico (esquema 7) siendo incluso un proceso reversible que depende de la temperatura de trabajo.<sup>11c</sup>

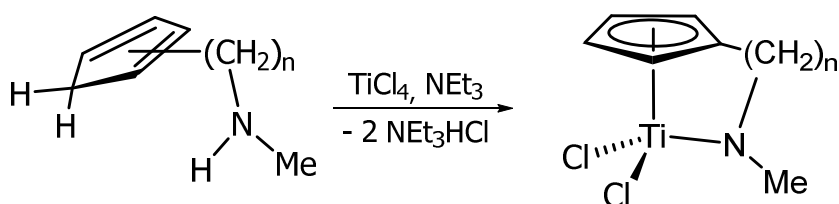


**Esquema 7.** Proceso reversible de formación de un amido complejo.

Como comentamos anteriormente, los derivados amido no son los complejos organometálicos más deseados debido a su poca versatilidad como catalizadores. No obstante, esta vía de síntesis se emplea de manera habitual incorporando una etapa adicional para modificar los grupos amido (esquema 3).

✓ **Eliminación de HCl.**

A pesar del pobre carácter básico que presentan los haluros metálicos es posible aislar complejos organometálicos a partir de la reacción ácido-base de éstos con los precursores neutros del ligando ciclopentadienilo que se pretende transferir (esquema 8). En estos casos, la adición de un agente básico que atrape el cloruro de hidrógeno formado evita las reacciones laterales. La  $\text{NEt}_3$  es la base más comúnmente empleada y el clorhidrato formado se elimina fácilmente por filtración.

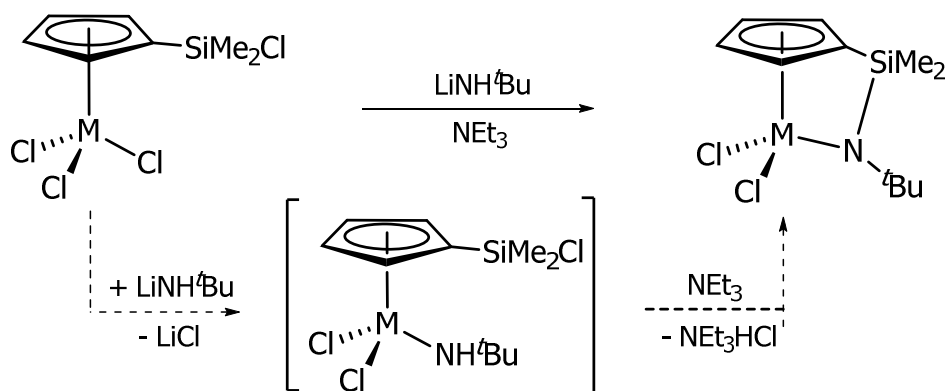


**Esquema 8.** Ejemplo de síntesis de complejos *ansa*-monociclopentadienilo con eliminación de HCl asistida por  $\text{NEt}_3$ .<sup>2c</sup>

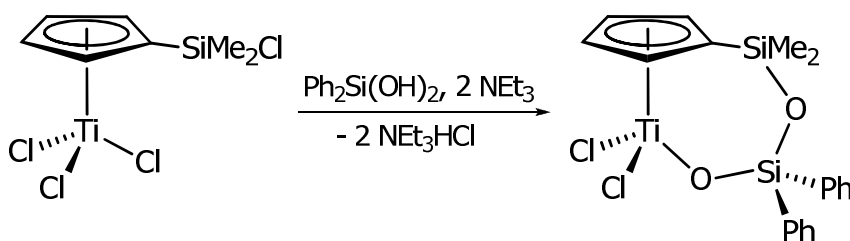
**C. Formación del grupo *ansa* en un complejo organometálico.**

Es posible sintetizar complejos *ansa*-ciclopentadienilo a partir de la funcionalización de los ligandos de complejos monociclopentadienilo sintetizados previamente (esquema 9). De manera general, estas reacciones ocurren con eliminación de  $\text{LiCl}$  o  $\text{HCl}$  en presencia de  $\text{NEt}_3$ , o bien a partir de la activación de un enlace C-H y eliminación de alcano.

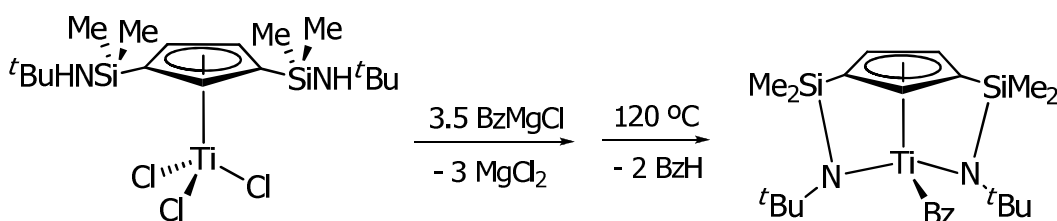
Las síntesis mostradas en el esquema 9 han sido empleadas por nuestro grupo de investigación demostrando, en todos los casos, ser vías adecuadas para la preparación de derivados *ansa*-monociclopentadienilo de metales del grupo IV.



I. Eliminación de grupo saliente y aminólisis intramolecular.<sup>15</sup>



II. Eliminación de HCl asistida por NEt<sub>3</sub>.<sup>6a</sup>



III. Activación de un enlace C-H y eliminación de alcano.<sup>11c</sup>

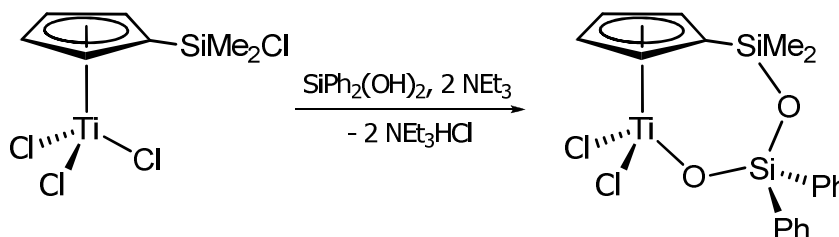
**Esquema 9.** Ejemplos de síntesis de complejos ansa-ciclopentadienilo por reacción en la esfera de coordinación de un complejo monociclopentadienilo.

## 1.2 Síntesis, caracterización y reactividad de los derivados 1,3-[dimetilsilil(dioxo)]ciclopentadienilo de titanio (IV).

Uno de los objetivos del presente trabajo es la síntesis y caracterización de nuevos catalizadores de doble geometría forzada con puentes siloxo o ariloxo de metales del grupo IV. Específicamente, nos hemos centrado en la sustitución de los fragmentos amido de los complejos 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilo de zirconio y titanio (IV)<sup>6a,b</sup> por grupos siloxo o ariloxo.<sup>11a,11c</sup>

### 1.2.1. Síntesis y caracterización de los derivados 1,3-[dimetilsilil(dioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (1 y 2A-B)

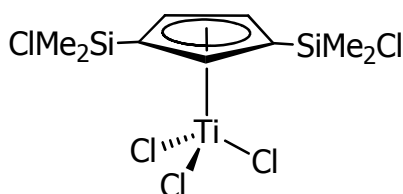
La semejanza entre el sistema bis-[dimetilsilil(dioxo)]ciclopentadienilo que queremos sintetizar y el complejo [dimetilsilil(difenilsilildioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) sintetizado por Royo<sup>6a</sup> (esquema 10) nos llevó a emplear esta ruta de síntesis en nuestro trabajo.



**Esquema 10.** Síntesis del complejo [dimetilsilil(difenilsilildioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV).

En el complejo descrito (esquema 10) la formación del puente oxo es posterior a la coordinación del titanio al anillo Cp y se consigue mediante la funcionalización del ligando a partir del grupo sililo. La molécula de difenilsilanodiol se incorpora en primera instancia al anillo Cp y luego el extremo OH libre se coordina al titanio, eliminándose HCl en el proceso. La presencia de NEt<sub>3</sub> en el medio permite atrapar el HCl formado y evita reacciones laterales.<sup>6a</sup>

El producto de partida que hemos empleado para nuestro estudio es el complejo 1,3-(dimetilsililcloro)ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**I**) descrito previamente por nuestro grupo de investigación (figura 5).<sup>11b</sup> La presencia de los grupos dimetilsililcloro en las posiciones 1 y 3 del anillo Cp asegura los puntos reactivos necesarios para la incorporación de las dos moléculas de diol y la formación de los nuevos complejos con doble puente.

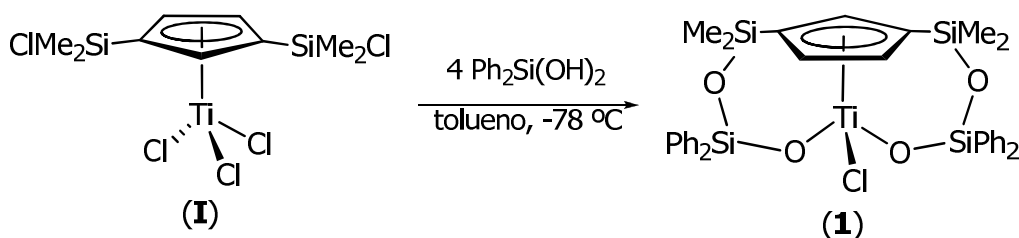


**Figura 5.** Producto de partida 1,3-(dimetilsililcloro)ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**I**).<sup>11b</sup>

Los dioles empleados para la formación de los puentes oxo fueron difenilsilanodiol, etilenglicol y 1,2-bencenodiol en diversas condiciones de reacción. Solamente con el difenilsilanodiol y el 1,2-bencenodiol fue posible aislar los derivados cloro correspondientes a los sistemas 1,3-[dimetilsilil (difenilsilildioxo)]ciclopentadienilo de titanio (IV) (**1**) y los complejos 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)] ciclopentadienilo de titanio (IV) (**2A-B**).

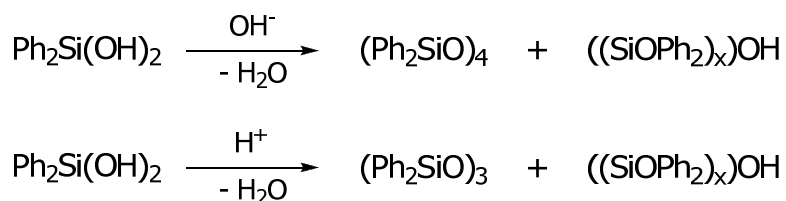
**Síntesis y caracterización espectroscópica del complejo 1,3-[dimetilsilil (difenilsilildioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**1**)**

Cuando intentamos la reacción de dos equivalentes de difenilsilanodiol y un equivalente del complejo 1,3-(dimetilsililcloro)ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**I**) obtenemos una mezcla de compuestos metálicos entre los que se encuentra el producto de partida **I** y el derivado de titanio **1**. Sin embargo, si aumentamos la cantidad de difenilsilanodiol a 4 equivalentes se obtiene el complejo **1** como único producto organometálico (esquema 11).



**Esquema 11.** Síntesis del complejo 1,3-[dimetilsilil(difenilsilildioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**1**).

El exceso de difenilsilanodiol se justifica por la formación de polisiloxanos, esta reacción lateral a la formación del complejo **1** se verifica en todas las condiciones de reacción ensayadas consumiendo parte del difenilsilanodiol necesario para la formación de los puentes dioxo. La formación de polisiloxanos por condensación de silanoles,  $\text{Si}(\text{OH})_{4-n}\text{R}_n$ , es una reacción bien conocida y que se encuentra descrita en la bibliografía. En concreto, el difenilsilanodiol, en función del pH produce trímeros o tetrámeros cíclicos junto a una mezcla de polímeros con unidades de cadena  $(\text{SiOR}_2)_x$  y grupos OH terminales (esquema 12).<sup>16</sup>



**Esquema 12.** Formación de polisiloxanos cíclicos y lineales a partir del  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Ph}_2$  en función del pH del medio de reacción.<sup>16</sup>

La similar solubilidad del complejo **1** y los polisiloxanos formados en todos los disolventes de uso común dificulta la separación del derivado organometálico. La separación del complejo cloro **1** se logra después de sucesivas cristalizaciones en hexano con sólo un 40 % de rendimiento. Este derivado **1** se hidroliza en presencia de humedad, por lo que debe almacenarse en la caja seca, donde permanece inalterado durante prolongados periodos de tiempo. La identificación del complejo con puentes dioxo **1** se realizó mediante análisis elemental de C y H y su caracterización estructural se basó en la aplicación de técnicas estructurales de espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

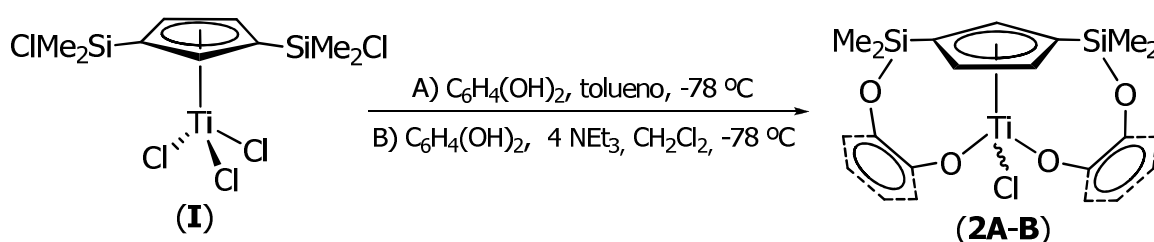
Los espectros correspondientes al complejo monociclopentadienilo **1** concuerdan con una simetría  $C_s$ , donde la existencia de un plano de simetría divide la molécula en dos partes iguales. La existencia de este plano hace equivalentes a los grupos puentes dioxo que se encuentran en las posiciones 1 y 3 del anillo sean equivalentes. Por tanto, los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del complejo cloro **1** presentan a campo alto dos singletes ( $^1\text{H}$ ) y dos resonancias ( $^{13}\text{C}$ ) correspondientes a los grupos metilo unidos a silicio, y a campo bajo, un sistema de señales doblete-triplete ( $^1\text{H}$ ) y tres resonancias ( $^{13}\text{C}$ ), correspondientes a los protones y carbonos del anillo Cp, respectivamente. Adicionalmente, se observan señales a campo bajo que se corresponden con los protones y carbonos de los cuatro anillos fenilo unidos a los átomos de silicio del puente dioxo del complejo. En la tabla 1 se recogen los datos de los desplazamientos químicos de las resonancias observadas para el complejo cloro **1**.

**Tabla 1.** Desplazamientos químicos en ppm de las resonancias encontradas en los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para el complejo 1,3-[dimetilsilil(difenilsilildioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**1**).

<b>1</b> ( $\text{CDCl}_3$ )			
	$\text{SiCH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_3$	$\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
RMN- $^1\text{H}$	0.32 (s, 6H) 0.47 (s, 6H)	6.97 (d, 2H) 6.41 (t, 1H)	7.24-7.40 (m, 20H)
RMN- $^{13}\text{C}$	0.2 0.4	127.2 128.1 131.1 $\text{C}_{\text{ipso}}$	127.7 130.3 134.3 $\text{C}_{\text{ipso}}$

✓ **Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (2A-B)**

La síntesis de los complejos **2A-B** se consigue al hacer reaccionar a **I** con 2 equivalentes de 1,2-bencenodiol en lugar del difenilsilanodiol. En este caso, se obtienen los derivados cloro **2A** y **2B** como una mezcla de isómeros con buen rendimiento (esquema 13).



**Esquema 13.** Rutas de síntesis para los complejos 1,3-[dimetil(1,2-fenodioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) **2A** y **2B**.

Los complejos cloro **2A-B** se puede obtener según dos vías de reacción (esquema 13, métodos A y B). En el primer, método A, sobre la mezcla de 1,3-(dimetilsililcloro)ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**I**) y dos equivalentes de 1,2-bencenodiol se adiciona tolueno y tras 48 horas de reacción se aísla la mezcla de 2 isómeros (**2A** y **2B**) como un sólido de aspecto cristalino y color naranja. Otra manera de obtener el derivado cloro **2A-2B**, método B, es la reacción del complejo **I** con dos equivalentes del bencenodiol empleando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente y en presencia de  $\text{NEt}_3$  durante 48 horas. En esta ruta de síntesis se forma la sal  $\text{NEt}_3\text{HCl}$  como subproducto de la reacción, siendo fácil eliminarla mediante filtración.



La identificación de los isómeros **2A** y **2B** se realizó mediante análisis elemental de C y H y su caracterización estructural se basó en la aplicación de la espectroscopía de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y experimentos bidimensionales como g-HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , g-HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  y NOESY-2D. En la tabla 2 se recogen los datos de los desplazamientos químicos de las resonancias observadas para los complejos cloro **2A** y **2B**, los cuales poseen sistemas de señales similares.

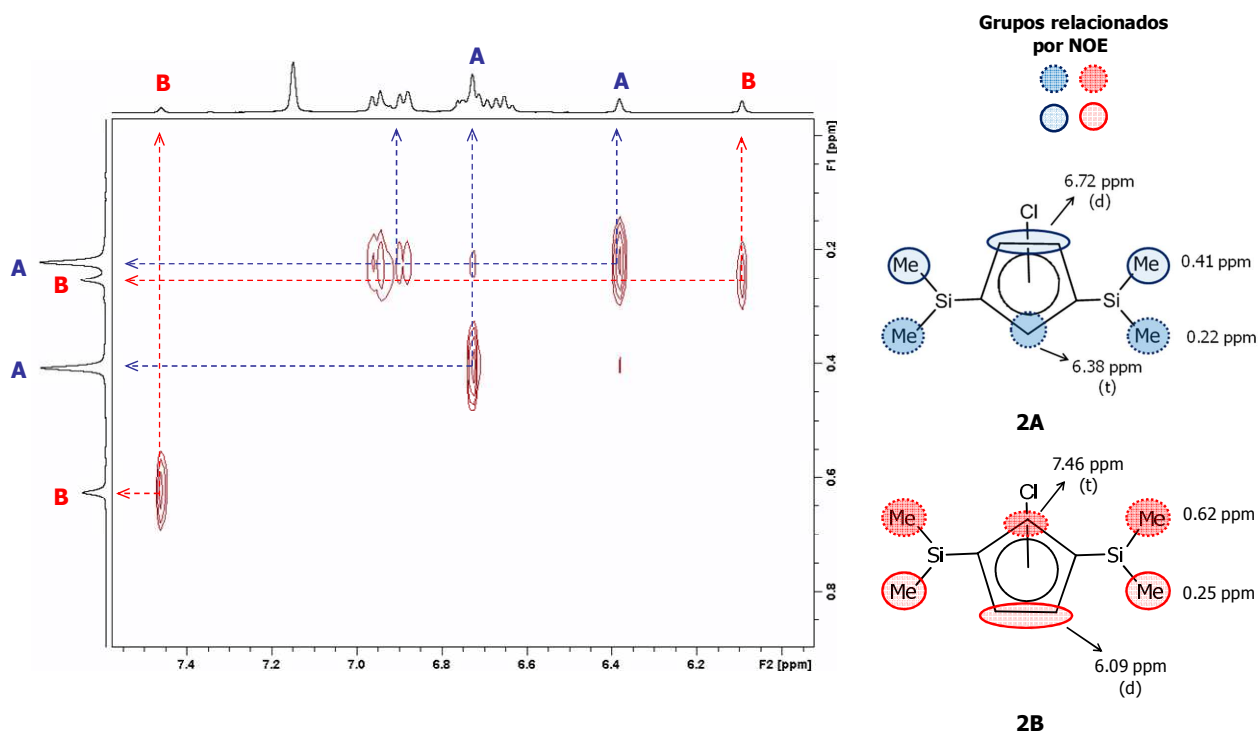
**Tabla 2.** Desplazamientos químicos en ppm de las resonancias encontradas en los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para los complejos 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**2A** y **2B**).

	<b>2A</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )		<b>2B</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	
	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$
SiCH <sub>3</sub>	0.22 (s, 6H) 0.41 (s, 6H)	-1.5 -1.7	0.25 (s, 6H) 0.62 (s, 6H)	-1.0 -2.9
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	6.72 (d, 2H) 6.38 (t, 1H)	128.2 131.1 130.9 C <sub>ipso</sub>	6.09 (d, 2H) 7.46 (t, 1H)	128.9 135.3 127.7 C <sub>ipso</sub>
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	6.63-6.96 (m, 8H)	119.0 122.7 122.3 123.6 145.5 C <sub>ipso</sub> 159.0 C <sub>ipso</sub>	6.63-6.96 (m, 8H)	118.8 122.7 122.3 123.6 146.1 C <sub>ipso</sub> 159.9 C <sub>ipso</sub>

Las señales obtenidas en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los derivados **2A** y **2B** nos permiten proponer una simetría C<sub>s</sub> y una estructura similar a la descrita para el complejo **1**. La relación de los isómeros **A/B** es de 2.84/1 en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a temperatura ambiente, esta proporción puede variar si se registra el espectro a distinta temperatura y disolvente.

En los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los derivados **2A** y **2B** encontramos para cada isómero dos singletes ( $^1\text{H}$ ) y dos resonancias ( $^{13}\text{C}$ ) a campo alto correspondientes a los grupos SiMe<sub>2</sub> y a campo bajo un sistema de doblete-triplete ( $^1\text{H}$ ) y tres resonancias ( $^{13}\text{C}$ ) correspondientes a los protones y carbonos de los anillos Cp, lo que se ajusta a la simetría C<sub>s</sub>. Adicionalmente, en los espectros se observan otras señales a campo bajo que se corresponden con los protones de los anillos de catecol puente de ambos complejos. El estudio de las configuraciones de los compuestos **2A** y **2B** mediante NOESY-2D (figura 6) y la obtención de cristales adecuados para su resolución por difracción de rayos-X del

isómero minoritario **2B** nos permitieron proponer las estructuras de ambos complejos cloro.



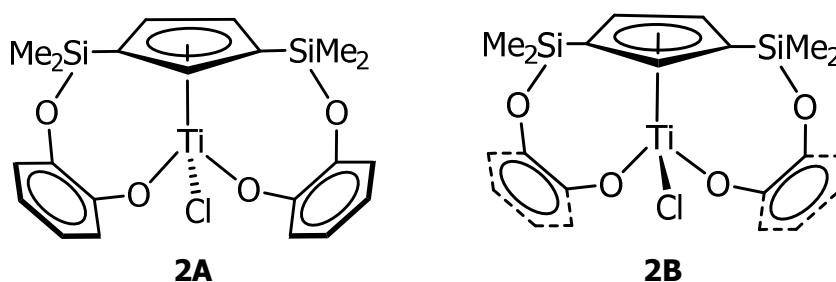
**Figura 6.** NOESY bidimensional para los complejos **2A** y **2B**.

Según las señales del espectro de NOESY (figura 6) correspondientes al complejo **2A** los grupos Me unidos a Si que aparecen a 0.22 ppm se relacionan espacialmente con el grupo CH (6.38 ppm, t) de la posición dos del anillo por lo que están al mismo lado de la molécula, mientras que los otros dos grupos Me (0.41 ppm, s) se orientan hacia el enlace CH-CH de las posiciones cuatro y cinco del anillo de Cp (6.72 ppm, d). Adicionalmente, se observan señales de NOE que ubican a los anillos de catecol del complejo **2A** hacia los grupos SiMe que aparecen a 0.22 ppm y por tanto hacia el grupo CH (6.38 ppm, t) de la posición dos del anillo (figura 6). Por otra parte, es de esperar que el sustituyente Cl del isómero **A** esté situado en sentido contrario a los átomos de oxígeno unidos a titanio completando, junto con el Cp, el entorno pseudotetraédrico característico para este centro metálico en complejos monociclopentadienilo.

De manera análoga se han establecido las relaciones espaciales entre los grupos dimetilsililo y el anillo de Cp para el isómero minoritario **2B**. Para este compuesto las señales de NOE relacionan a los grupos Me que aparecen a 0.25 ppm con el doblete del anillo Cp (6.09 ppm, d) por lo que estarán orientados hacia el enlace CH-CH de las posiciones 4 y 5 de anillo, mientras que los grupos Me que aparecen a 0.62 ppm se

encuentran hacia el grupo CH (7.46 ppm, t) de la posición dos del anillo Cp (figura 6). Debido a la menor concentración en disolución del isómero **2B** no es posible observar otras señales de NOE que permitan relacionar espacialmente al fragmento Cp con los anillos catecol, no obstante, la posición del ligando cloro y la geometría propuesta por el NOESY para **2B** se confirmaron mediante el estudio de rayos-X que se detalla en el siguiente apartado.

En resumen, la diferencia fundamental entre los isómeros **2A** y **2B** es la distinta orientación de los ligandos alrededor del átomo de titanio central (figura 7).



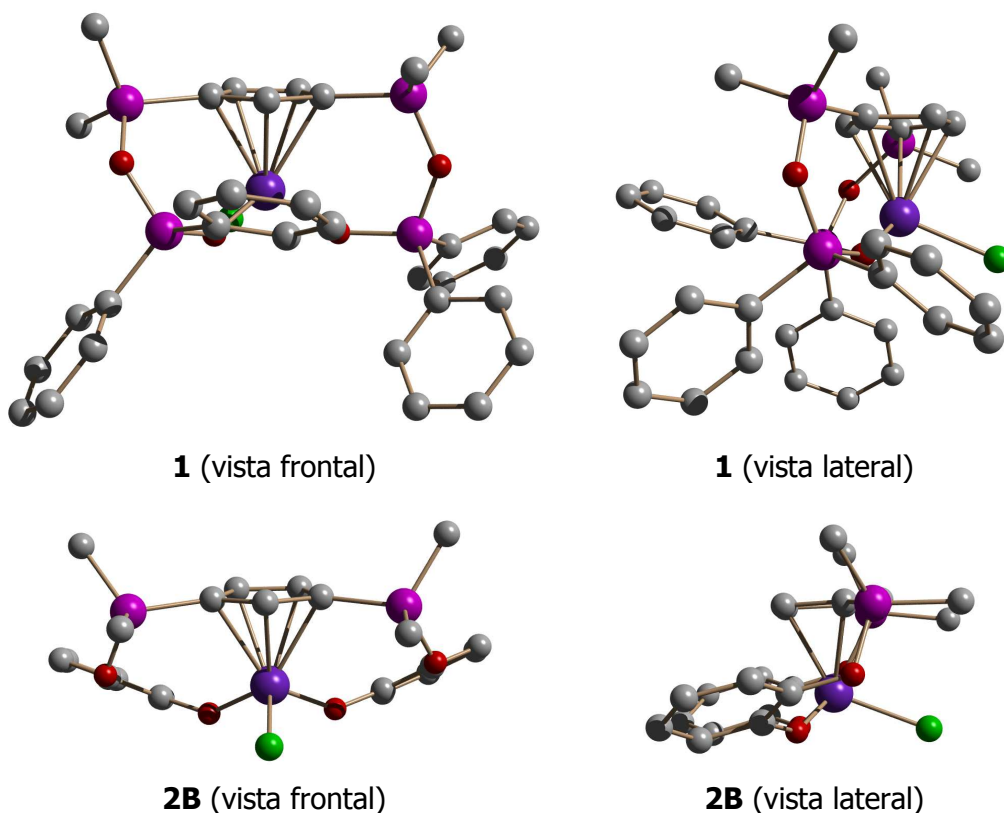
**Figura 7.** Isómeros identificados para los complejos 1,3[*dimetilsilil*(1,2-fenodioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**2A** y **B**).

Para el isómero mayoritario **2A** el enlace Ti-Cl se sitúa debajo del enlace C-C de las posiciones 4 y 5 del anillo, mientras que los anillos catecol se ubican hacia la posición dos del anillo Cp, siendo esta distribución similar a la de otros compuestos monociclopentadienilo con puentes en las posiciones 1 y 3 del anillo.<sup>11c,d,17</sup> Por otra parte, en el isómero minoritario **2B**, el grupo Cl coincide con el C de la posición 2 del anillo Cp, mientras que los anillos de catecol se pliegan hacia el enlace C-C de las posiciones 4 y 5 del anillo Cp. Esta distribución del isómero **2B** es inusual para un complejo monociclopentadienilo doblemente puenteado.

#### ✓ **Caracterización por difracción de rayos-X de los complejos cloro 1 y 2B.**

Fue posible disponer de monocristales adecuados para la resolución de la estructura cristalina de los complejos **1** y **2B** a partir del enfriamiento a -20 °C de sus respectivas disoluciones en tolueno. El complejo **2B** cristalizó desde una muestra que contenía los dos isómeros (**2A** y **2B**). En la figura 8 se muestran los diagramas de las estructuras correspondientes a los derivados cloro **1** y **2B**. Además, en la tabla 3 se recoge una

selección de las distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces más significativos para ambas estructuras.



**Figura 8.** Diagramas de la estructura molecular de los complejos **1** y **2B**.

Las estructuras de los complejos **1** y **2B** muestran que el sustituyente Cl presenta distintas posiciones con respecto al anillo Cp. En el complejo **1** el átomo de Cl está justo debajo del enlace C4-C5 del anillo Cp, lo que coincide con la posición del Cl determinada a partir del NOESY-2D para el isómero mayoritario **2A**, mientras que para el complejo **2B** el átomo de Cl coincide con el C2 del anillo Cp. La disposición del ligando cloro con respecto al anillo Cp en las estructuras de **1** y **2A** coincide con la determinada por difracción de rayos X para los complejos de doble geometría forzada  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Bz}]^{11c}$ ,  $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}][\text{BzB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  donde  $\text{M}=\text{Ti}$  y  $\text{Zr}$ ,<sup>11c</sup>  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Me}]^{17}$  y el  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-C}(\text{CH}_2\text{Ph})=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}]^{17}$  sin embargo, la distribución de los ligandos del isómero **2B** no ha sido observada para ningún otro complejo de doble geometría forzada con los puentes en las posiciones 1,3 del anillo Cp.

Un aspecto a destacar de la estructura obtenida por difracción por rayos-X para el complejo **1** (figura 8) es su asimetría en estado sólido, recordemos que cuando lo

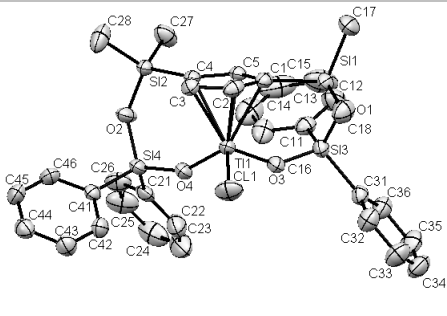
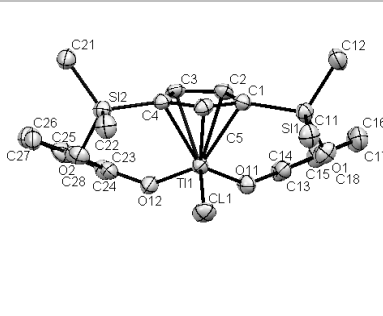
caracterizamos por RMN presentaba una simetría  $C_s$ . Este cambio en la simetría del complejo **1** puede justificarse a partir de la posible existencia de varios conformeros del complejo en la disolución, observándose mediante RMN un promedio simétrico de las mismas.

Los datos cristalográficos de ambos complejos, **1** y **2A**, (tabla 3) ponen de manifiesto la coordinación pentahapto del anillo de Cp al átomo de titanio, encontrándose valores homogéneos para las distancias Ti-C. En el derivado cloro **1** las distancias de enlace Ti-C se encuentran entre 2.361 y 2.414 Å mientras que para el complejo **2B** se encuentran entre 2.339 y 2.351 Å. Estos valores de distancias Ti-C ubican geométricamente al anillo de Cp en un plano perpendicular a la línea definida por el centroide del mismo y el centro metálico en ambas estructuras.

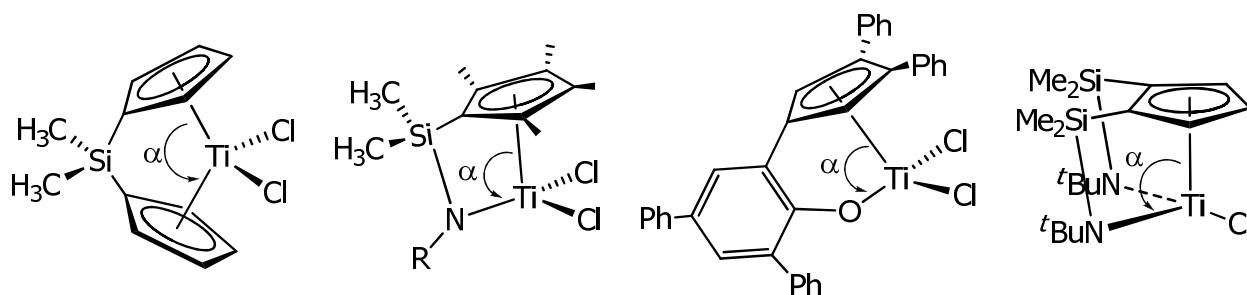
Como consecuencia de la coordinación pentahapto del anillo Cp cabría esperar distancias de enlace C-C del anillo homogéneas, sin embargo, como sucede con otros complejos ciclopentadienilo disustituídos las distancias entre los átomos de C que soportan los sustituyentes son más largas que la del enlace CH-CH del anillo. En el complejo **1** las distancias de enlace C-C encontradas se encuentran entre 1.429 y 1.448 Å, mientras que la distancia del enlace C2-C3 es ligeramente inferior, 1.426 Å. Este mismo comportamiento se mantiene para el complejo **2B** donde los valores de distancias C-C están entre los 1.417 y 1.429 Å y la del enlace C2-C3 es de 1.399 Å.

La gran distorsión de ambas estructuras de un entorno tetraédrico se hace evidente en los valores de los ángulos de enlace observados. En todos los casos se desvían de los 109.5° ideales para esta geometría. En ambos complejos la presencia de los puentes dioxo entre el grupo dimetilsililo del anillo de Cp y el átomo de titanio provoca la apertura de los ángulos Cg-Ti-O con un valor promedio de 116.8° para **1** y 114.5° para el derivado **2B**. En consecuencia, se observa la disminución de los ángulos complementarios O-Ti-O y O-Ti-Cl con valores que se encuentran entre los 102° y los 105° para ambos derivados.

**Tabla 3.** Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de las especies **1** y **2B**.

			
<b>1</b>	<b>2B</b>		
Distancias de enlace (Å)			
C1-C2	1.429 (7)	C1-C2	1.421 (6)
C2-C3	1.426 (7)	C2-C3	1.399 (6)
C3-C4	1.448 (6)	C3-C4	1.427 (6)
C4-C5	1.438 (6)	C4-C5	1.417 (6)
C5-C1	1.437 (6)	C5-C1	1.429 (6)
Ti-O3	1.815 (3)	Ti-O12	1.811 (3)
Ti-O4	1.820 (3)	Ti-O11	1.811 (3)
Ti-Cl1	2.2984 (15)	Ti-Cl1	2.2728 (14)
Ti-Cg	2.060	Ti-Cg	2.008
Ti-C1	2.394 (4)	Ti-C1	2.339 (5)
Ti-C2	2.402 (5)	Ti-C2	2.337 (5)
Ti-C3	2.406 (4)	Ti-C3	2.345 (4)
Ti-C4	2.416 (4)	Ti-C4	2.351 (5)
Ti-C5	2.364 (4)	Ti-C5	2.342 (5)
Ángulos de enlace (°)			
Cg-Ti-O3	115.67	Cg-Ti-O12	114.98
Cg-Ti-O4	117.99	Cg-Ti-O11	114.07
Cg-Ti-Cl1	113.14	Cg-Ti-Cl1	114.32
O3-Ti-Cl	102.36 (12)	O12-Ti-Cl	104.60 (11)
O4-Ti-Cl	103.15 (12)	O11-Ti-Cl	105.10 (11)
O3-Ti-O4	102.40 (15)	O12-Ti-O11	102.47 (15)
Si4-O4-Ti	151.2 (2)	C24-O12-Ti	143.2 (3)
Si3-O3-Ti	145.4 (2)	C14-O11-Ti	144.4 (3)

La comparación de las distancias y los ángulos de enlace de los complejos **1** y **2B**, los complejos 1,2 y 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) y el (dimetilsilil)diciopentadienilo de titanio (IV) correspondiente (figura 9 y tabla 4) indica que nuestros complejos presentan geometrías intermedias entre el complejo *ansa*-titanoceno y los de doble geometría forzada, ya sean de tipo amido o alcoxo (tabla 4).



**Figura 9.** Ejemplos de complejos *ansa*-metalocenos, de geometría forzada y de doble de geometría forzada.

En general, un complejo se considera de geometría forzada cuando la introducción de un grupo *ansa* provoca una disminución aproximada de 25-30° del “ángulo bite” o  $\alpha$  con respecto al sistema *ansa*-metaloceno correspondiente. Según los datos cristalográficos de los complejos *ansa*-ciclopentadienilo de titanio que se recogen en la tabla 4 vemos que la sustitución de un anillo Cp en un complejo *ansa*-metaloceno por un grupo amido o alcoxo genera complejos de geometría forzada.

**Tabla 4.** Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para los complejos **1B**, **2B** y compuestos relacionados.

Complejo	Ti-Cg	Ti-C <sup>a</sup>	Ti-A <sup>b</sup>	Ti-X <sup>c</sup>	Cg-Ti-A <sup>b</sup> ( $\alpha$ )	A <sup>b</sup> -Ti-X <sup>c</sup>	Ref
Ti[Me <sub>2</sub> Si(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	2.075	2.394	2.075	2.367 <sup>a</sup>	128.7	106.8 <sup>a</sup>	18
Ti[(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )SiMe <sub>2</sub> ( $\eta^1$ -NAr)]Cl <sub>2</sub>	2.016	2.346	1.914	2.269 <sup>a</sup>	105.1	108.5 <sup>a</sup>	19
Ti[(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )SiMe <sub>2</sub> ( $\eta^1$ -N <sup>t</sup> Bu)]Cl <sub>2</sub>	2.030	-	1.907	2.263 <sup>a</sup>	107.6	-	2b
Ti[(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )SiMe <sub>2</sub> ( $\eta^1$ -N <sup>t</sup> Bu)]Cl <sub>2</sub>	2.019	-	1.901	2.264 <sup>a</sup>	107.0	-	2b
Ti[C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> (3-Me[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> - $\kappa$ -O])]Bz <sub>2</sub>	2.030	2.358	1.851	2.128 <sup>a</sup>	107.7	106.5 <sup>a</sup>	6b
Ti[C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> -3,4-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(2-Ph[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> - $\kappa$ -O])]Cl <sub>2</sub>	2.031	2.365	1.813	2.245 <sup>a</sup>	107.4	104.0 <sup>a</sup>	6f
Ti[(C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> )-1,2-[SiMe <sub>2</sub> ( $\eta^1$ -N <sup>t</sup> Bu)] <sub>2</sub> ]Cl	2.054	2.38	1.950 <sup>a</sup>	2.282	106.6		11a
Ti[(C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> )-1,3-[SiMe <sub>2</sub> ( $\eta^1$ -N <sup>t</sup> Bu)] <sub>2</sub> ]Cl	2.024	2.362	1.988 <sup>a</sup>	2.324	105.4		11a
Ti[(C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> )-1,3-[SiMe <sub>2</sub> ( $\eta^1$ -OSi(Ph) <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> ]Cl <b>(1)</b>	2.060	2.394	1.823 <sup>a</sup>	2.297	116.8	102.8 <sup>a</sup>	
Ti[(C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> )-1,3-[SiMe <sub>2</sub> ( $\eta^1$ -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O)] <sub>2</sub> ]Cl <b>(2B)</b>	2.008	2.343	1.811 <sup>a</sup>	2.273	114.5	104.9 <sup>a</sup>	

<sup>a</sup>)Valor promedio, <sup>b</sup>)A, átomo del puente (N, O), <sup>c</sup>)X, sustituyente del Ti que no participa en el puente (Cl o Bz).

Los ángulos  $\alpha$  de los complejos *ansa*-ciclopentadienilo de titanio (IV) están en torno a los 107°, es decir, 21° por debajo del ángulo  $\alpha$  correspondiente del *ansa*-titanoceno. Por otro lado, la introducción de dos puentes sililamido imponen una doble geometría forzada para

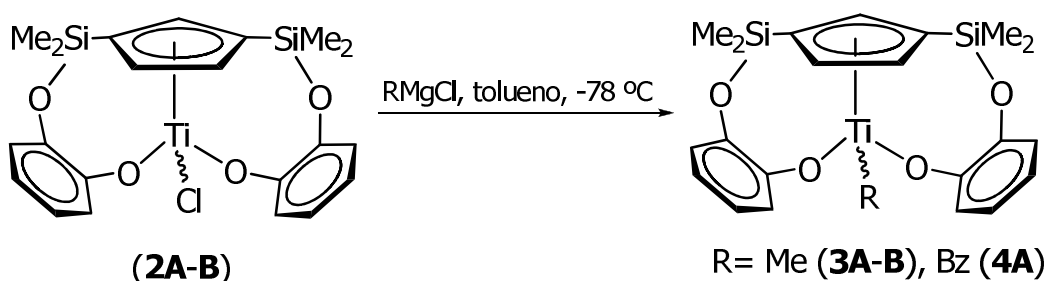
los complejos 1,2 y 1,3 [dimetilsilil(*terc*-butil)amido]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) donde el ángulo  $\alpha$  disminuye hasta los 106.6° y 105.4° respectivamente.

Para nuestros complejos, **1** y **2B**, la mayor longitud del grupo puente Si-O-X-O, donde X= SiPh<sub>2</sub> (**1**) y C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2B**), hace que la geometría del complejo sea menos forzada que la de los CGC tipo amido (Si-N-Ti) o alcoxo (Si-O-Ti) de la tabla 4. En nuestros complejos el valor del ángulo  $\alpha$  es 116.8° para **1** y de 114,5° para **2B** siendo el ángulo complementario  $\beta$  mayor que el correspondiente ángulo del (dimetilsilil)titanoceno pero menor que el observado para los CGC similares. La disminución del ángulo  $\alpha$  en los complejos **1** y **2** es de 11.9° y 14.2° respectivamente por lo que a pesar de tener una esfera de coordinación más amplia que la del *ansa*-titanoceno esta disminución no es suficiente para clasificarlos como complejos de doble geometría forzada.

### 1.2.2. Síntesis de los derivados 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)]ciclopentadienilalquilo de titanio (IV) (**3A**, **3B** y **4A**).

Con el propósito de continuar estudiando el proceso de isomerización observado en la formación de los complejos 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**2A** y **2B**) hemos sintetizado sus derivados alquilo.

El tratamiento de la mezcla de isómeros {Ti[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)-1,3-[SiMe<sub>2</sub>( $\eta^1$ -1,2-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)]]Cl}(**2A** y **2B**) con un equivalente de RMgCl (R=Me, Bz) en tolueno y a baja temperatura conduce a la formación de los derivados alquilo {Ti[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)-1,3-[SiMe<sub>2</sub>( $\eta^1$ -1,2-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)]]R} donde R= Me (**3A** y **3B**) y Bz (**4A**) (esquema 14). La formación de MgCl<sub>2</sub>, en ambos casos, hace que la reacción sea favorable y ocurra en condiciones suaves de reacción.



**Esquema 14.** Síntesis de los derivados alquilo **3A-B** y **4A** a partir de los complejos cloro (**2A-B**).

Estos complejos alquilo se aíslan como sólidos cristalinos con buenos rendimientos, los derivados metilo (**3A** y **3B**) son de color amarillo y el complejo bencilo (**4A**) naranja. Estos



derivados son sensibles a la humedad por lo que deben almacenarse en la caja seca, permaneciendo inalterados durante prolongados periodos de tiempo. Los complejos metilo, **3A** y **3B**, son solubles en todos los disolventes de uso común en el laboratorio, mientras que el derivado bencilo **4A** es poco soluble en hexano y soluble en el resto de disolventes. La presencia de los isómeros **A** y **B**, confirmada para los derivados cloro de partida **2A-B**, se mantiene para los derivados metilo **3A-B** alcanzando en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> y a temperatura ambiente una proporción relativa **3A/3B**= 3/1. Sin embargo, el complejo bencilo **4A** se aísla como único producto de la reacción.

✓ ***Caracterización de los complejos 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)]ciclopentadienilalquilo de titanio (IV) (3A, 3B y 4A).***

La caracterización de los complejos alquilo se realizó mediante análisis elemental de C y H y espectroscopía de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C empleando experimentos bidimensionales como g-HSQC <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C, g-HMBC <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C y NOESY-2D, además, de la difracción de rayos-X para los compuestos **3B** y **4A**.

✓ **Resonancia Magnética Nuclear.**

El comportamiento espectroscópico general de los complejos alquilo **3A-3B** y **4A** se corresponde con una simetría C<sub>s</sub> análoga a la descrita para los derivados Cl, **1**, **2A-2B** siendo muy similares sus espectros. En la tabla 5 se recogen los datos de los desplazamientos químicos de las resonancias observadas así como las asignaciones realizadas para los complejos **3A-3B** y **4A**.

**Tabla 5.** Desplazamientos químicos en ppm de las resonancias encontradas en los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para los complejos **3A**, **3B** y **4A**.

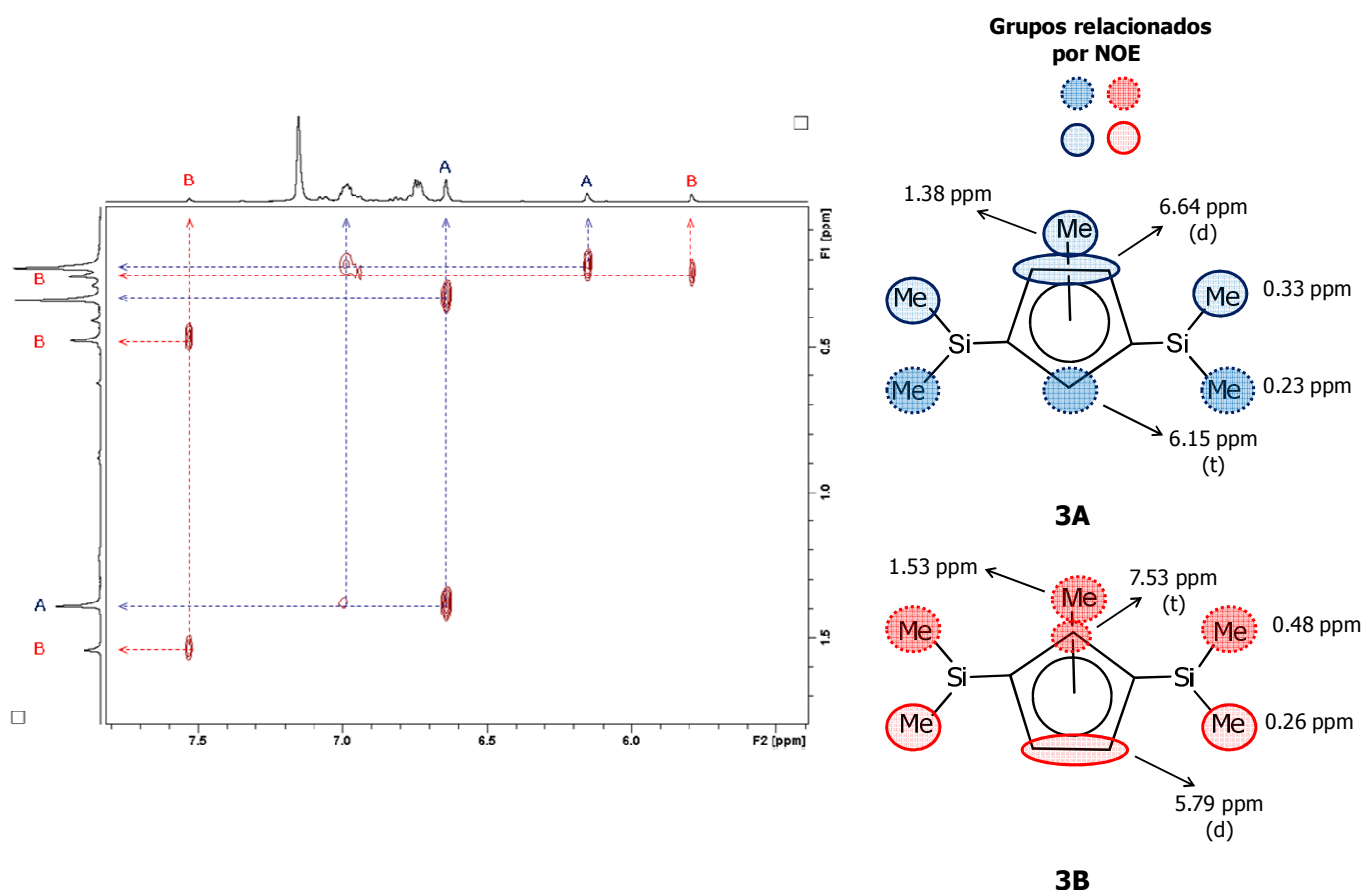
	<b>3A</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )		<b>3B</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )		<b>4A</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	
ppm	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$
-SiCH $_3$ -	0.23 (s, 6H) 0.33 (s, 6H)	-1.5 -1.6	0.26 (s, 6H) 0.48 (s, 6H)	-1.5 -2.6	0.15 (s, 6H) 0.28 (s, 6H)	-1.6 -1.5
C $_5$ H $_3$	6.64 (d, 2H) 6.15 (t, 1H)	124.9 124.4 126.8 C $_{ipso}$	5.79 (d, 2H) 7.53 (t, 1H)	122.9 129.2 125.7 C $_{ipso}$	6.55 (d, 2H) 6.16 (t, 1H)	126.1 124.3 127.9 C $_{ipso}$
-C $_6$ H $_4$ -	6.70- 7.10 (m, 8H)	119.3 122.3 122.8 127.9 145.9 C $_{ipso}$ 157.0 C $_{ipso}$	6.70- 7.10 (m, 8H)	119.2 122.3 122.7 127.7 146.1 C $_{ipso}$ 157.8 C $_{ipso}$	6.65- 7.20 (m, 8H)	119.6 122.1 122.6 128.2 146.6 C $_{ipso}$ 157.0 C $_{ipso}$
Ti-R	1.38 (s, 3H,CH $_3$ )	48.78	1.53 (s, 3H,CH $_3$ )	49.4	3.05 (s, 2H, CH $_2$ ) 6.65- 7.20 (m,5H,C $_6$ H $_5$ )	75.9 122.5 123.1 127.7 149.0 C $_{ipso}$

En los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  correspondientes a los complejos alquilo **3A**, **3B** y **4A** aparecen dos resonancias ( $^{13}\text{C}$ ) a campo alto correspondientes a los grupos SiMe $_2$  y a campo bajo un sistema de doblete-triplete ( $^1\text{H}$ ) y tres resonancias ( $^{13}\text{C}$ ) correspondientes a los protones y carbonos de los anillos Cp. Adicionalmente, en los espectros de los complejos **3A**, **3B** y **4A** aparecen las señales del grupo alquilo correspondiente. Para los complejos **3A** y **3B** los singletes correspondientes a los grupos metilo aparecen a 1.38 ppm ( $^1\text{H}$ ) y 48.8 ppm ( $^{13}\text{C}$ ), isómero mayoritario **A**, y a 1.5 ppm ( $^1\text{H}$ ) y 49.4 ppm ( $^{13}\text{C}$ ), para el minoritario **B**. Para el derivado **4A** las señales correspondientes al metileno del grupo Bz aparecen a 3.05 ppm ( $^1\text{H}$ ) y 75.9 ppm ( $^{13}\text{C}$ ), mientras que las señales correspondientes al anillo C $_6$ H $_5$  del mismo grupo aparecen a campo más bajo, 6.65-7.20 ppm ( $^1\text{H}$ ) y 122 -150 ppm ( $^{13}\text{C}$ ).

La posición relativa de cada ligando en los complejos **3A**, **3B** y **4A** se determinó mediante NOESY-2D. A diferencia de lo observado para los complejos **2A** y **2B**, donde la posición del átomo Cl se determina a partir de los efectos NOE que se establecen entre el resto de los sustituyentes protonados, en los complejos **3A**, **3B** y **4A**, el efecto NOE entre los protones de los grupos Me y Bz con el anillo Cp permite ubicarlos inequívocamente. La

obtención de monocristales adecuados para su análisis por rayos-X permitió confirmar la estructura propuesta para **3B** y **4A**.

En la figura 10 se muestra el fragmento del espectro de NOESY-2D de los complejos **3A** y **B** que nos permitió determinar las posiciones de los ligandos alrededor del centro metálico de titanio.

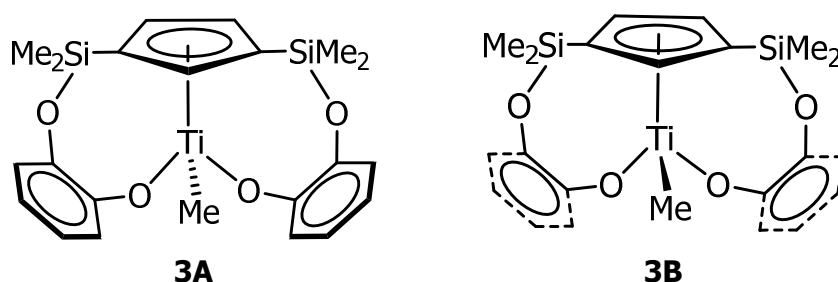


**Figura 10.** Fragmento del espectro NOESY-2D y grupos relacionados a través de este para la mezcla de isómeros **3A** y **3B**.

Para el isómero mayoritario **3A** las señales de NOE relacionan espacialmente a los anillos de catecol y a los grupos SiMe que aparecen a 0.23 ppm con el triplete correspondiente al protón del enlace C-H (6.15 ppm, t) de la posición dos del anillo. Por tanto, todos ellos estarán al mismo lado de la molécula (figura 10). Los otros grupos SiMe, 0.33 ppm, se relacionan espacialmente con los protones del enlace CH-CH (6.64 ppm, d) de la posición 4 y 5 del anillo Cp (figura 10). Por último, los protones del grupo metilo unido a titanio (1.38 ppm, s) y los del enlace CH-CH (6.64 ppm, d) están relacionados espacialmente por lo que el sustituyente Me estará bajo este enlace C-C de las posiciones 4 y 5 del anillo (figura 10).

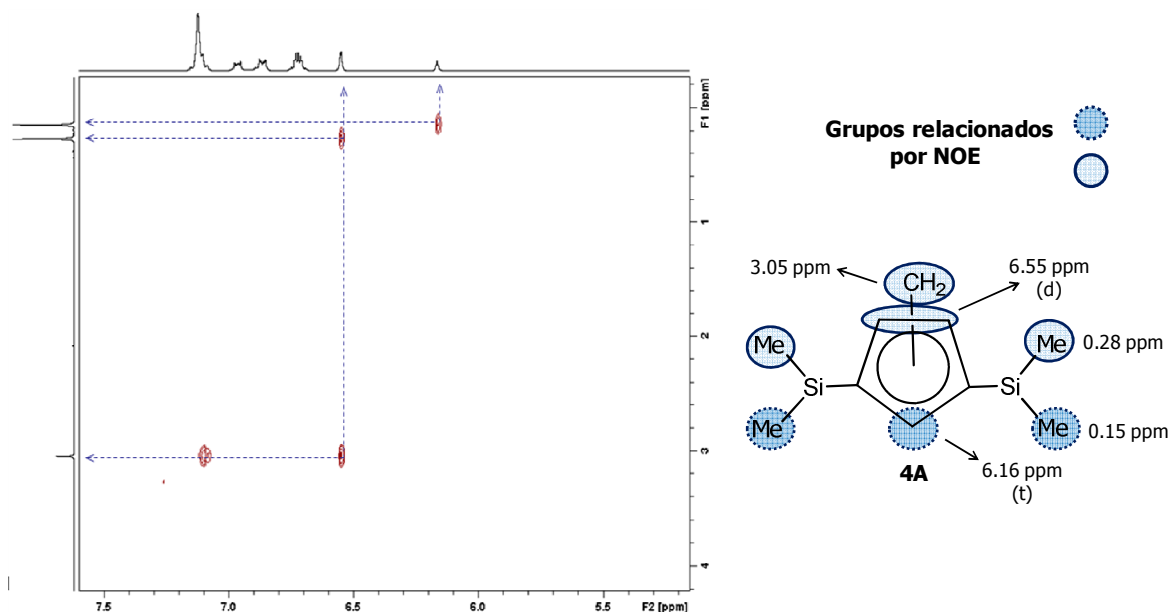
Por otra parte, las señales de NOE del isómero minoritario **3B** (figura 10) nos indican que los grupos SiMe que aparecen a 0.48 ppm están relacionados espacialmente con el protón del enlace CH (7.53 ppm, t) de la posición dos del anillo, mientras que los grupos Me unidos a Si de 0.26 ppm se encuentran cercanos al enlace CH-CH (5.79 ppm, d) de las posiciones 4 y 5 del anillo Cp. Además, para el isómero **3B** las relaciones que se establecen entre el grupo Me (1.53 ppm, s) y el triplete del anillo Cp (7.53 ppm, t) sitúan inequívocamente a este fragmento debajo del átomo de C de la posición dos del anillo Cp. Para este isómero los anillos de catecol estarán orientados hacia el enlace C-C de las posiciones 4 y 5 del Cp completando junto al centroide del anillo Cp y el grupo metilo el entorno tetraédrico característico del titanio.

Por tanto, los isómeros **3A** y **3B** son análogos a los descritos para los derivados cloro **2A** y **2B**, coincidiendo las posiciones relativas de los ligandos alrededor del átomo de titanio para cada isómero (figura 7 y 11).



**Figura 11.** Isómeros identificados para los complejos 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)]ciclopentadienilmétilo de titanio (IV) (**3A** y **3B**).

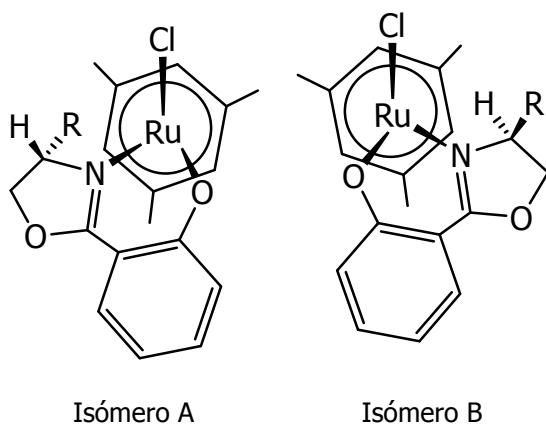
La asignación espacial completa de los ligandos alrededor del átomo de titanio para el complejo bencilo (**4A**) se ha realizado a partir del espectro de NOESY-2D de la figura 12.



**Figura 12.** Fragmento del espectro NOESY-2D y grupos relacionados a través de este para el complejo **4A**.

Según las señales de NOE obtenidas para el complejo bencilo **4A** los grupos Me unidos a Si que aparecen a 0.28 ppm, el enlace CH-CH (6.55 ppm, d) de las posiciones 4 y 5 del anillo Cp y el grupo CH<sub>2</sub> (3.05 ppm) del grupo Bz se encuentran cercanos en el espacio y orientados hacia el mismo lado de la molécula, mientras que los grupos Me unidos a Si que aparecen a 0.15 ppm están relacionados con el triplete correspondiente al protón del grupo CH de la posición 2 del anillo Cp (6.16 ppm, t) y orientados en sentido contrario (figura 12). La señal restante del espectro de NOESY-2D indica la proximidad obvia del anillo C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y el CH<sub>2</sub> del grupo bencilo.

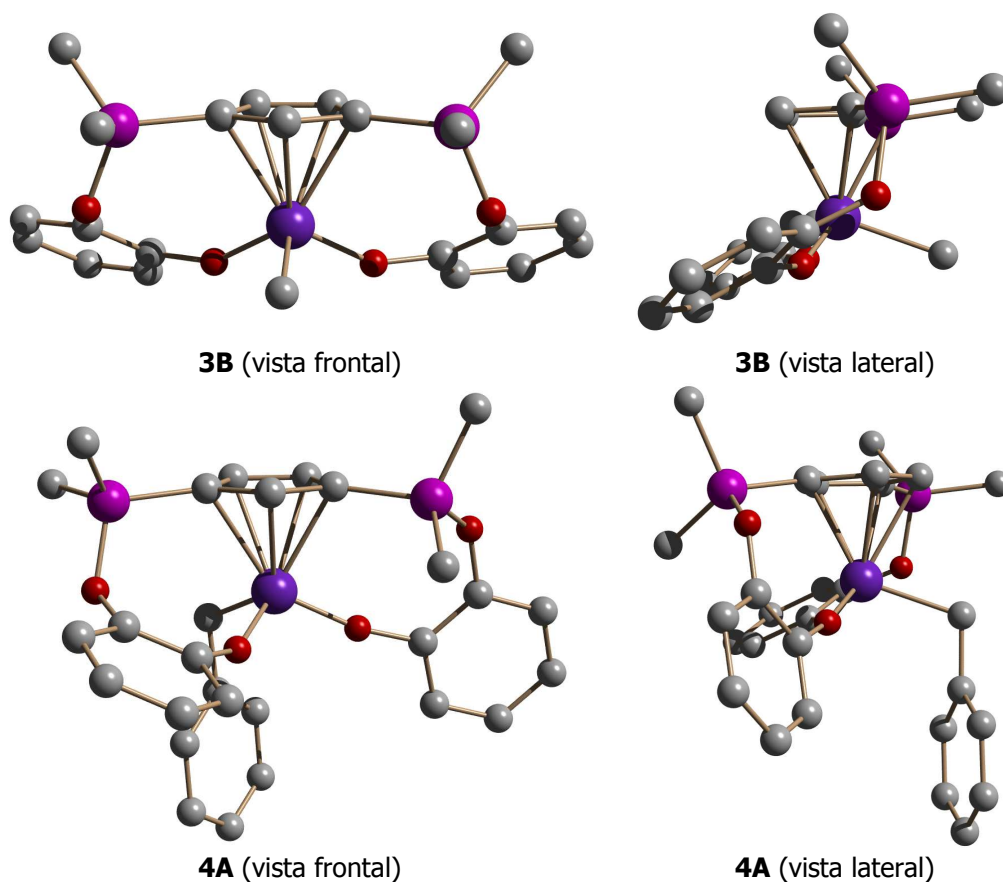
La posición de los sustituyentes alrededor del átomo de titanio en el complejo **4A** coincide con la asignada, mediante RMN, para los isómeros del tipo **A** en los complejos **2** y **3** y la determinada por difracción de rayos-X para el complejo cloro **1**. Un estudio por RMN a temperatura variable del complejo **4A**, en el rango de -20 °C a 80 °C, descartó la formación del isómero **4B** a partir del isómero de geometría **A**. Hasta el momento no hemos encontrado una explicación clara que justifique la ausencia del isómero **4B**, solamente el mayor volumen estérico del grupo bencilo con respecto a los grupos cloro y metilo pudiera ser la causa de que no ocurra la isomerización del complejo **4A**. Un comportamiento similar ha sido descrito para los complejos de Ru con ligandos saliciloxazolina, en este caso el incremento del tamaño del grupo R impide la formación del isómero A (figura 13).<sup>20</sup>



**Figura 13.** Diastereoisómeros del complejo  $[RuCl(R\text{-saloxaz})(areno)][SbF_6]^{20}$

✓ Difracción de rayos-X.

Fue posible disponer de monocristales adecuados para su resolución por rayos-X de los complejos **3B** y **4A** a partir del enfriamiento a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  de las disoluciones correspondientes en tolueno. En el caso del derivado **3B**, se obtuvo a partir de una disolución de ambos isómeros **3A** y **3B**. En la figura 14 se muestran los diagramas de las estructuras correspondientes a los derivados Me (**3B**) y Bz (**4A**).



**Figura 14.** Diagramas de las estructuras moleculares de los complejos **3B** y **4A**.

Al igual que los complejos cloro **1** y **2B**, los derivados alquilo **3B** (Me) y **4A** (Bz) son especies monómeras, donde el entorno tetraédrico del átomo de titanio se encuentra definido por el centroide del anillo Cp, los dos átomos de oxígeno de los anillos catecol y el grupo alquilo correspondiente.

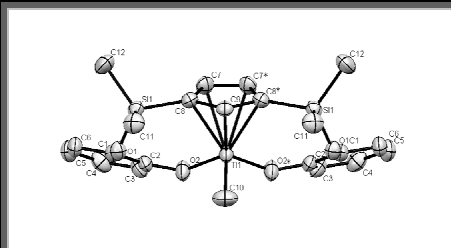
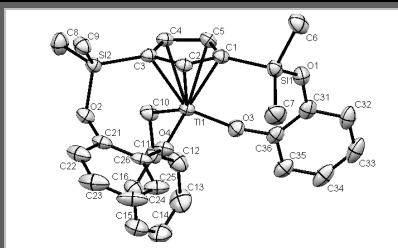
Para ambos complejos alquilo **3B** y **4A** existen distintas particularidades en sus estructuras. El derivado bencilo es asimétrico en estado sólido (complejo **4A**, figura 14) a pesar de la simetría  $C_s$  que presenta en disolución. Este comportamiento pudiera deberse a la existencia de varios conformeros del complejo **4A** en disolución y de los que podríamos estar observando un promedio simétrico en los espectros de RMN. Este mismo comportamiento se ha descrito para el derivado 1,3-[dimetilsilil(difenilsilildioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**1**) en el apartado anterior.

Por otra parte, para el complejo **3B** se mantiene la inusual posición de coordinación de los ligandos descrita para el complejo **2B** y que no coincide con la de los complejos 1,3-disustituidos  $[Ti\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(\eta^1-N^tBu)]_2\}Bz]^{11c}$ ,  $[M\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(\eta^1-N^tBu)]_2\}[BzB(C_6F_5)_3]$ ,  $M=Ti$  y  $Zr$ ,<sup>11c</sup>  $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(\eta^1-N^tBu)]_2\}Me]^{17}$  y el  $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(\eta^1-N^tBu)]_2\}\{\eta^2-C(CH_2Ph)=N(2,6-Me_2C_6H_3)\}]^{17}$  descritos por nuestro grupo de investigación. En la tabla 6, se recoge una selección de las distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces más significativos de las estructuras determinadas para los complejos Me y Bz. Los valores homogéneos encontrados para las distancias Ti-C de los complejos **3B** y **4A** ponen de manifiesto la coordinación pentahapto del anillo Cp al átomo de titanio. En el complejo **3B** las distancias de enlace Ti-C se encuentran entre 2.333 y 2.362 Å y para el complejo **4A** varían entre 2.326 y 2.375 Å justificándose así la posición perpendicular del anillo Cp con respecto a la línea definida por el centroide del mismo y el centro metálico en ambos complejos.

Como consecuencia de la coordinación pentahapto del anillo Cp al átomo de Ti las distancias C-C del anillo deben ser homogéneas, sin embargo, como sucede con otros complejos ciclopentadienilo disustituidos y los complejos cloro **1** y **2B** estudiados en este capítulo vemos que las distancias entre los átomos de C que soportan los sustituyentes son más largas que la del enlace CH-CH de las posiciones 4 y 5 del anillo Cp. En el complejo Me **3B** las distancias de enlace C-C encontradas se encuentran entre 1.421-1.422 Å, mientras que la distancia del enlace C7-C7\* es ligeramente inferior, 1.403 Å (tabla 6). Este comportamiento se mantiene para el complejo Bz **4A**, en esta estructura

los valores de las distancias C-C oscilan entre los 1.419 y 1.426 Å y la del enlace C4-C5 que no soporta sustituyentes es de 1.402 Å (tabla 6).

**Tabla 6.** Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de los complejos **3B** y **4A**.

			
<b>3B</b>	<b>4A</b>		
Distancias de enlace (Å)			
C9-C8*	1.421 (3)	C1-C2	1.421 (4)
C8*-C7*	1.422 (4)	C2-C3	1.419 (4)
C7*-C7	1.403 (5)	C3-C4	1.423 (4)
C7-C8	1.422 (4)	C4-C5	1.402 (4)
C8-C9	1.421 (3)	C5-C1	1.426 (4)
Ti-O2*	1.8050 (19)	Ti-O3	1.807 (2)
Ti-O2	1.8050 (19)	Ti-O4	1.818 (2)
Ti-C10	2.120 (5)	Ti-C10	2.135 (3)
Ti-Cg	2.024	Ti-Cg	2.019
Ti-C7	2.362 (3)	Ti-C1	2.326 (3)
Ti-C7*	2.362 (3)	Ti-C2	2.335 (3)
Ti-C8*	2.361 (3)	Ti-C3	2.375 (3)
Ti-C9	2.333 (4)	Ti-C4	2.375 (3)
Ti-C8	2.361 (3)	Ti-C5	2.347 (3)
Ángulos de enlace (°)			
Cg-Ti-O2*	117.06	Cg-Ti-O3	117.82
Cg-Ti-O2	117.06	Cg-Ti-O4	116.26
Cg-Ti-C10	112.33	Cg-Ti-C10	109.84
O2-Ti-C10	100.33 (11)	O3-Ti-C10	102.33 (11)
O2*-Ti-C10	100.33 (11)	O4-Ti-C10	100.77 (11)
O2-Ti-O2*	107.23 (13)	O3-Ti-O4	107.60 (10)
C2-O2-Ti	150.86 (18)	C36-O3-Ti	168.4 (2)
C2*-O2*-Ti	150.86 (18)	C26-O4-Ti	148.71 (18)

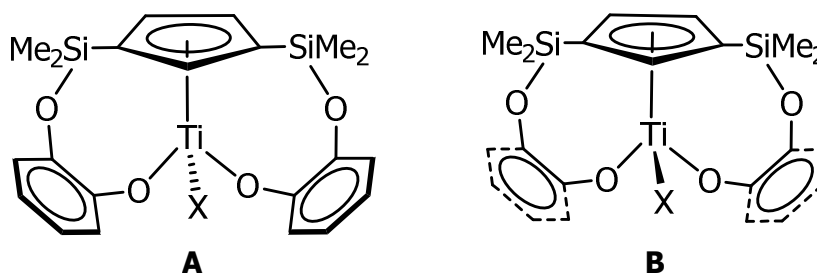
Los valores de ángulos de enlace para los complejos **3B** y **4A** son similares a los descritos para los complejos cloro **1** y **2B** y están en todos los casos alejados del valor ideal correspondiente a una geometría tetraédrica. El valor del ángulo  $\alpha$  en los complejos **3B** y **4A** ronda los 117° lo que representa una disminución de solo 11° con respecto al *ansa*-titanoceno correspondiente. Por tanto, los complejos alquilo **3B** y **4A** no son derivados de



doble geometría forzada, no obstante, la esfera de coordinación del titanio en ambos complejos, **3B** y **4A**, es más amplia que la del *ansa*-titanoceno correspondiente y muy similar a la descrita para los complejos cloro **1** y **2B** donde la disminución del ángulo  $\alpha$  es de 11.9° y 14.2° respectivamente.

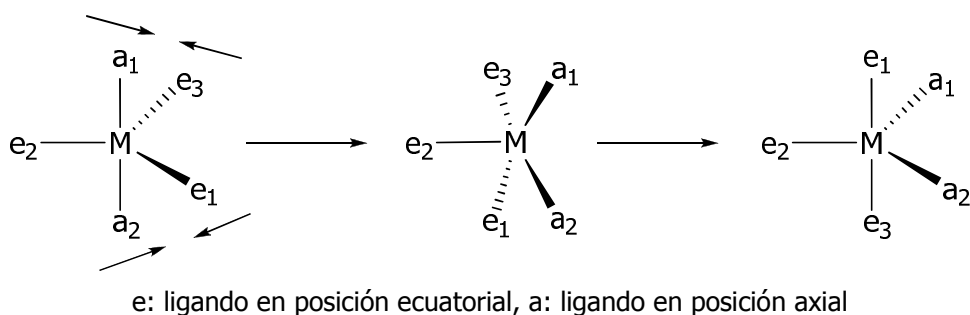
### 1.2.3. Reacción de isomerización de los complejos 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)] ciclopentadienilo de titanio (IV).

La presencia de dos isómeros distintos, **A** y **B** (figura 15), para los complejos **2** y **3** se ha confirmado mediante RMN y difracción de rayos-X. El estudio de las disoluciones de ambos derivados en sistemas cerrados y a distintas temperaturas de trabajo, confirman que es posible la formación del isómero **B** a partir de la configuración **A** o viceversa con independencia del tipo de disolvente empleado, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub> y CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La cantidad de cada uno de estos isómeros en la disolución varía ligeramente en función de la temperatura, siendo mayor la proporción de **B** a medida que se aumenta la temperatura.



**Figura 15.** Isómeros **A** y **B** identificados para los sistemas 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)] ciclopentadienilo de Ti (IV).

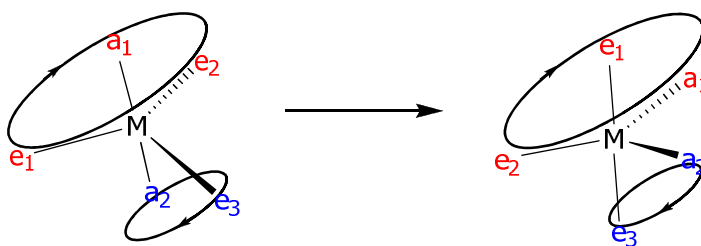
Un proceso de isomerización, posiblemente similar, fue descrito en 1960 por el profesor R. Stephen Berry. En este caso, el reordenamiento de ligandos ocurre entre dos conformaciones isómeras de geometría bipirámide de base trigonal.<sup>21</sup> En el mecanismo de reacción propuesto el paso entre las dos geometrías bipirámide de base trigonal se logra a partir del movimiento de cuatro de los cinco ligandos de la molécula pasando por intermedio de reacción con geometría de pirámide de base cuadrada. Un ejemplo del mecanismo de pseudorotación de Berry se muestra en la figura 16. En general, la energía asociada a estos cambios configuracionales es baja por lo que son procesos viables a temperatura ambiente.



**Figura 16.** Mecanismo de pseudorotación de Berry.

En un inicio este mecanismo de pseudorotación de Berry sólo se empleaba para explicar la isomerización de moléculas de alta simetría como  $\text{PF}_5$ , sin embargo, es posible encontrar en la literatura algunos procesos de isomerización de complejos metálicos pentacoordinados en los que este mecanismo explica los comportamientos fluxionales observados.<sup>22</sup>

La pseudorotación de Berry es el punto de partida de otros mecanismos de reacción que explican la isomerización en complejos donde ligandos polidentados impiden la libre rotación o movimiento de estos alrededor del centro metálico. El mecanismo de reacción más aceptado para procesos de isomerización de complejos organometálicos con ligandos polidentados es el mecanismo de rotación "turnstile" descrito por Ugi y Ramírez.<sup>23</sup> Para algunos compuestos este mecanismo "turnstile" explica el cambio entre dos configuraciones de manera más acertada que la pseudorotación de Berry. En estos casos se plantea que el cambio de configuración ocurre a través de la rotación de  $120^\circ$ , independiente y en sentido contrario, de dos grupos de ligandos que contienen a todos los ligandos del complejo (figura 17). Los ligandos polidentados se consideran grupos independientes por lo que todos los enlaces que unen al ligando con el metal giran en el mismo sentido sin necesidad de romperse durante el proceso de isomerización.



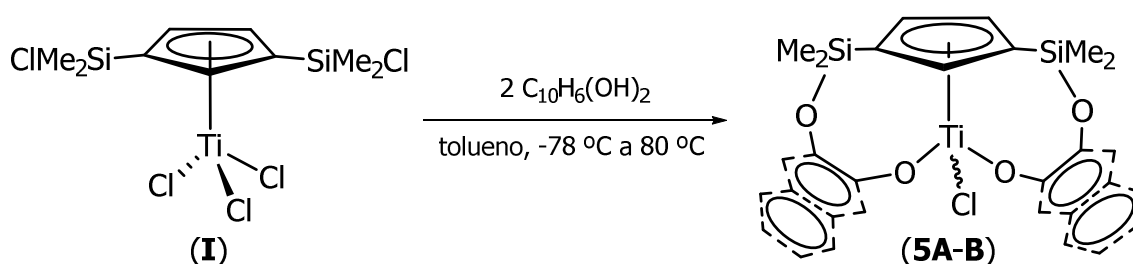
e: ligando en posición ecuatorial, a: ligando en posición axial, grupo 1:  $e_1, a_1, e_2$ , grupo 2:  $a_2$  y  $e_3$ .

**Figura 17.** Mecanismo "turnstile" propuesto por Ugi y Ramírez.

La estereoconfiguración a la que se llega a través del mecanismo turnstile es equivalente a la que se obtiene con la pseudorotación de Berry por lo que es energéticamente más adecuado para explicar procesos fluxionales entre dos configuraciones de moléculas que contienen algún ligando polidentado.<sup>24</sup> Sin embargo, ninguno de estos mecanismos se encuentra descrito en la bibliografía para procesos de isomerización de complejos de metales del grupo IV con ligandos polidentados como los derivados **2A-B** y **3A-B**.

✓ **Síntesis y caracterización de los complejos 1,3-[dimetilsilil( $\eta^1$ -1,2-naftalenodioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**5A** y **5B**).**

Con el objetivo de estudiar la influencia del grupo puente en el proceso de isomerización que se observa entre los isómeros **A** y **B** aumentamos el volumen estérico del esqueleto polidentado de los complejos **2** y **3**. La sustitución de los grupos puente catecol por grupos naftaleno genera los nuevos complejos 1,3-[dimetilsilil( $\eta^1$ -1,2-naftalenodioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**5A** y **5B**). La vía de síntesis empleada para obtener el derivado **5A-5B** es la misma que empleamos para los complejos 1,3-[dimetilsilil( $\eta^1$ -1,2-fenodioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**2A/2B**) (esquema 15), aunque, el mayor tamaño del 1,2-naftalenodiol hace que sea necesario calentar para la completa transformación del complejo de partida.



**Esquema 15.** Síntesis de los complejos 1,3-[dimetilsilil( $\eta^1$ -1,2-naftalenodioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**5A** y **5B**).

Los complejos cloro **5** se obtienen como una mezcla de isómeros **A** y **B** de aspecto cristalino y color rojizo que a temperatura ambiente y en benceno deuterado están en una relación **5A/5B**= 2.41/1. Este derivado es insoluble en hexano y soluble en el resto de los disolventes de uso común en el laboratorio, además, es sensible a la humedad por lo que se debe almacenar en la caja seca donde permanece inalterado durante largos periodos de tiempo. La caracterización de los complejos cloro **5A-B** se realizó mediante análisis

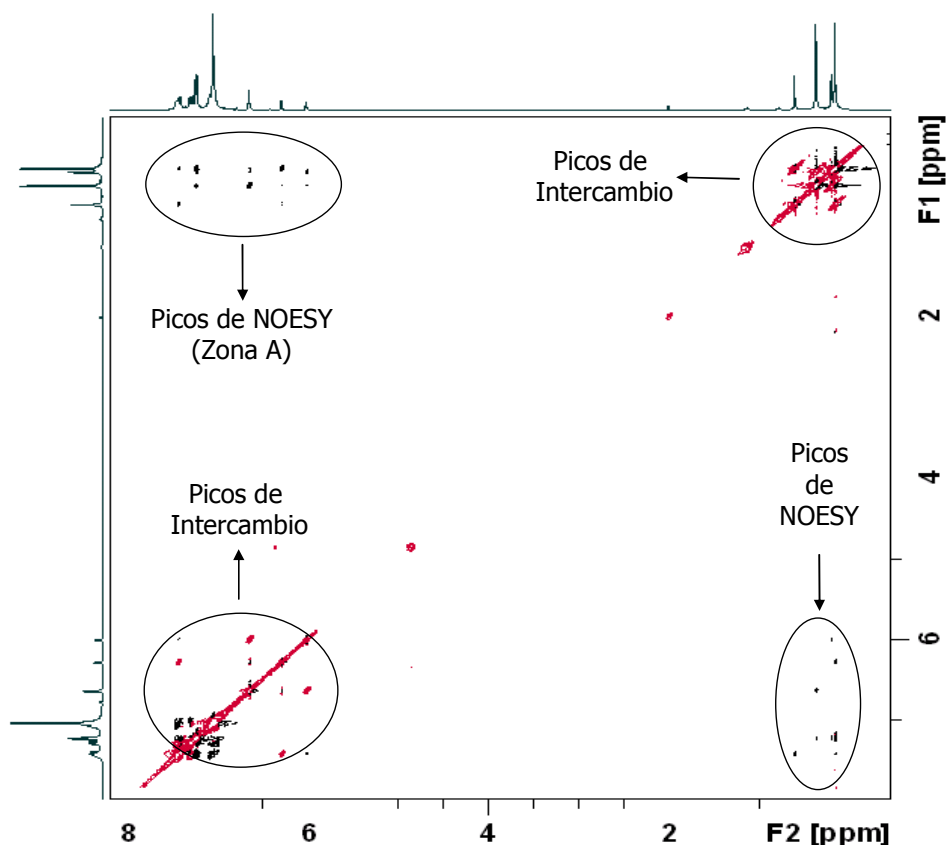
elemental de C y H, espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y experimentos bidimensionales de NOESY-2D.

El comportamiento espectroscópico general de los compuestos **5A-B** coincide con el de los complejos **1**, **2A-B**, **3A-B** y **4A** siendo sus espectros muy similares y concordantes con una simetría  $C_5$ . Para los complejos **5A** y **5B** las señales correspondientes a los grupos naftaleno se observan a campo bajo, aunque la asignación exacta de cada una resulta complicada debido a la superposición de éstas. En la tabla 7 se muestran los desplazamientos químicos y la asignación para cada uno de los isómeros.

**Tabla 7.** Desplazamientos químicos en ppm de las resonancias encontradas en los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para los complejos 1,3-[dimetilsilil(1,2-naftalenodioxo)] ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**5A** y **5B**).

	<b>5A</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )		<b>5B</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	
	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$
$\text{SiCH}_3$	0.23 (s, 6H)	-1.2	0.28 (s, 6H)	-1.6
	0.45 (s, 6H)	-1.7	0.68 (s, 6H)	-2.9
$\text{C}_5\text{H}_3$	6.73 (d, 2H)	128.4	6.09 (d, 2H)	129.0
	6.37 (t, 1H)	131.6	7.51 (t, 1H)	135.6
		130.9 $\text{C}_{ipso}$		127.6 $\text{C}_{ipso}$
$-\text{C}_{10}\text{H}_6-$	6.80-7.60	145.3 $\text{C}_{ipso}$	6.80-7.60	145.6 $\text{C}_{ipso}$
	(m, 8H)	159.0 $\text{C}_{ipso}$	(m, 8H)	159.7 $\text{C}_{ipso}$

El mayor impedimento estérico de los derivados **5A-B** ralentizó la reacción de isomerización entre **A** y **B**, como consecuencia, en el espectro de NOESY-2D observamos un mayor número de señales. En la figura 18 se muestra el espectro obtenido para los derivados **5A-B**.

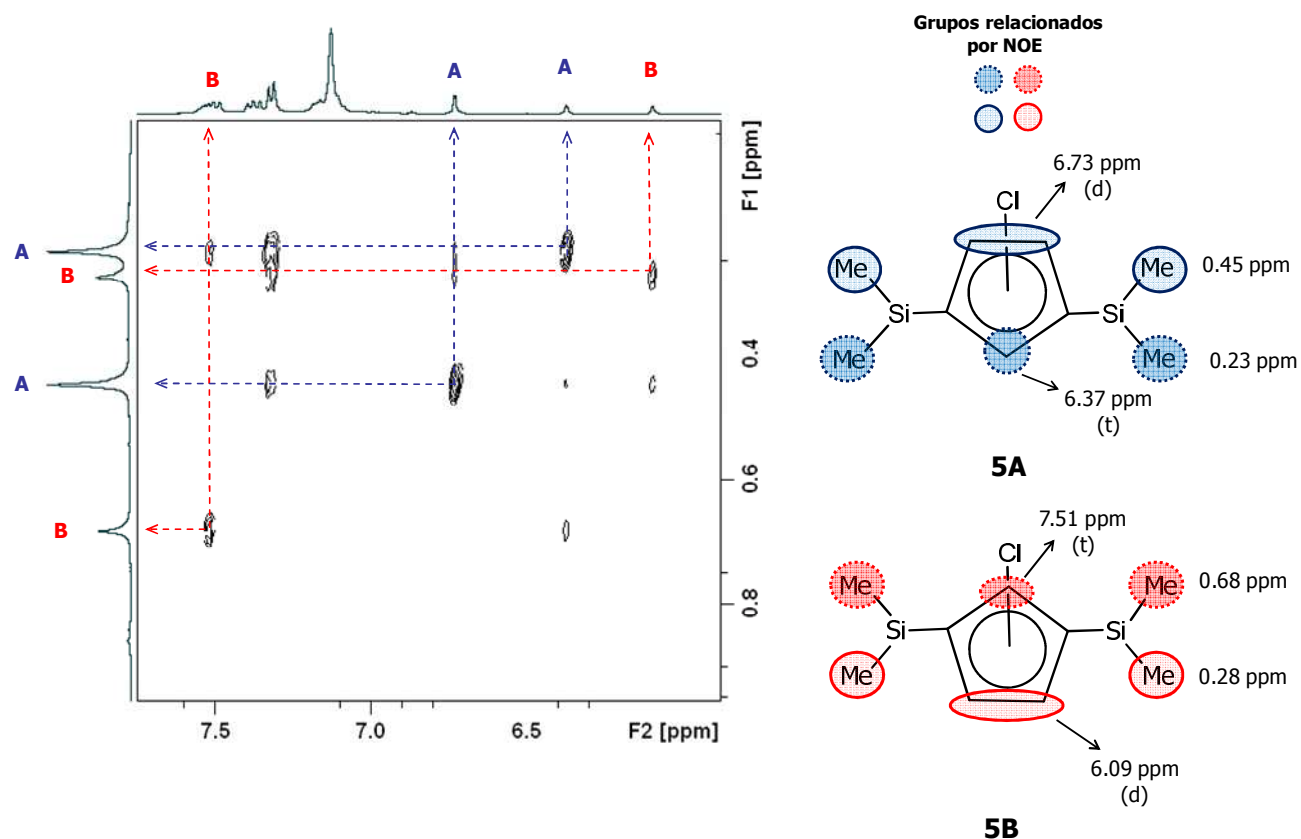


**Figura 18.** Espectro de NOESY-2D correspondiente a los derivados *1,3*-[*dimetilsilil*(*1,2*-*naftalenodioxo*)]*ciclopentadienilcloro de titanio (IV)* (**5A** y **5B**).

Al igual que en los espectros de NOESY-2D correspondientes a los complejos **2A-B**, **3A-B** y **4A** en el espectro de los compuestos **5A-B** (figura 18) se observan picos derivados del efecto NOE. Estas señales relacionan a grupos cercanos dentro de la misma molécula, **5A** o **5B**, y su fase es contraria a las señales de autocorrelación de la diagonal del espectro. Sin embargo, las nuevas señales que aparecen en el espectro de los complejos cloro **5A-B** (figura 18) mantienen la misma fase de la diagonal y relacionan a grupos equivalentes de los dos isómeros **A** y **B**. Estos picos son conocidos como picos de intercambio y confirman que entre ambos isómeros existe un proceso dinámico de intercambio a escala de tiempo de RMN. A partir de la intensidad relativa de estos picos y mediante experimentos EXSY (EXchange SpectroscopY) se pueden determinar los parámetros termodinámicos de la reacción de intercambio entre los isómeros **5A-B**.<sup>25</sup> Ejemplos de estudios de EXSY para procesos de intercambios químicos o conformacionales de compuestos metálicos con ligandos polidentados en su estructura se encuentran descritos en la literatura.<sup>24c,25b,26</sup>

Teniendo en cuenta la zona A del espectro de NOESY-2D (figura 18) se asignaron espacialmente los isómeros **5A** y **5B** (figura 18). El análisis es similar al empleado para los

complejos 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)]ciclopentadienilo de titanio (IV): **2A-B**, **3A-B** y **4A** (figura 19).

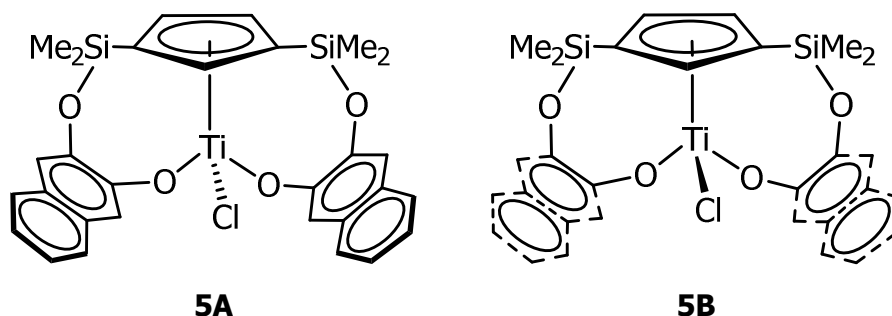


**Figura 19.** Fragmento del espectro de NOESY-2D correspondiente a los derivados 1,3-[dimetilsilil(1,2-naftalenodioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**5A** y **5B**).

Para el isómero mayoritario **5A** las señales de NOE indican que los grupos Me unidos a Si de 0.23 ppm se orientan hacia el grupo CH (6.37 ppm, t) de la posición dos del anillo, mientras que los otros dos grupos Me (0.45 ppm) están cercanos al enlace CH-CH de las posiciones cuatro y cinco del Cp (6.73 ppm, d). El gran tamaño de los grupos puente naftaleno provoca que se observen señales de NOE con ambos tipos de grupo SiMe (0.23 y 0.45 ppm), no obstante, la mayor intensidad de la señal correspondiente a los Me de 0.23 ppm nos permite orientar a los anillos naftaleno hacia la posición 2 del anillo Cp (6.37 ppm, t).

Para el isómero minoritario **5B** se han establecido las relaciones espaciales de manera similar (figura 19) quedando los grupos naftaleno, los Me unidos a Si de 0.28 ppm y el enlace CH-CH de las posiciones 4 y 5 del anillo Cp (6.09 ppm, d) hacia el mismo lado de la molécula, mientras que los grupos Me que aparecen a 0.68 ppm se encuentran hacia el grupo CH (7.51 ppm, t) de la posición dos del anillo Cp (figura 19).

Para ambos isómeros es imposible ubicar al átomo Cl por su interacción con el resto de los protones de los complejos **5A** y **5B**, sin embargo, asumiendo un entorno tetraédrico para el átomo de titanio central, las posiciones determinadas mediante NOESY-2D y teniendo en cuenta su similitud con los complejos **2A-B**, **3A-B** y **4A** podemos proponer las estructuras de los isómeros **5A** y **5B** (figura 20).



**Figura 20.** Isómeros de los complejos 1,3-[dimetilsilil(1,2-naftaledioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**5A-B**).

✓ **Estudio de los complejos 1,3-[dimetilsilil(1,2-naftaledioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**5A-B**) mediante espectroscopía de intercambio (EXSY).**

Como habíamos mencionado, en el espectro de NOESY-2D correspondiente a los complejos cloro **5A-B** es posible identificar picos de intercambio entre ambos isómeros. El estudio de isomerización de los derivados **5A-B** mediante experimentos EXSY (Exchange Spectroscopy) nos ha permitido determinar las constantes de velocidad de la reacción a distintas temperaturas y calcular parámetros termodinámicos como la entropía y la entalpía de activación del proceso de isomerización.

En general, para el estudio de un proceso dinámico mediante EXSY se utiliza un sistema de pulso estándar similar al de un experimento NOESY-2D. En estas condiciones se obtienen varios espectros con distintos tiempos de mezcla ( $t_m$ ) y en cada uno de ellos se miden las intensidades de los picos de intercambio y de autocorrelación (picos de la diagonal). Estas intensidades y su relación ( $I$ ) a distintos  $t_m$  nos permiten calcular la constante de velocidad de la reacción según la expresión **A**.

$$k = \frac{1}{t_m} \ln \left( \frac{I+1}{I-1} \right) \quad (\mathbf{A})^{26d}$$

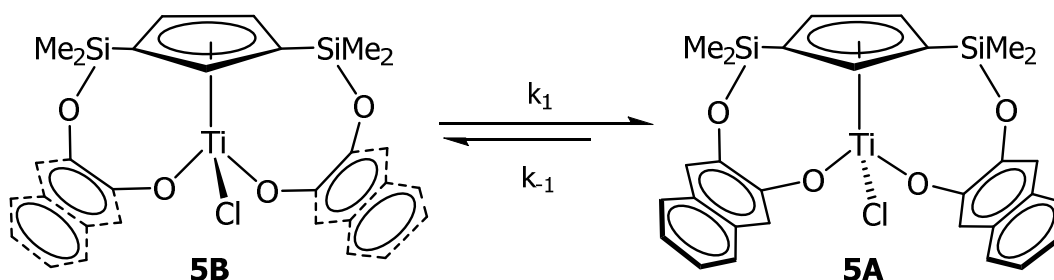
Los tiempos de mezcla que se emplean para la determinación de la constante de velocidad suelen estar en el rango comprendido entre el tiempo de mezcla a partir del cual se observan en el espectro las señales de intercambio (menor valor de  $t_m$ ) y el tiempo de mezcla necesario para que la intensidad de la señal de intercambio sea igual que la intensidad correspondiente al pico de autocorrelación de la diagonal (mayor valor de  $t_m$ ). La repetición del experimento EXSY a distintas temperaturas permite obtener varias constantes de velocidad de la reacción de intercambio que se desea estudiar. Estas constantes introducidas en la ecuación de Eyring (expresiones **B** y **C**) permiten calcular la entalpía y la entropía de activación de la reacción estudiada.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (\text{B})$$

$$\ln \frac{k}{T} - \ln \frac{k_B}{h} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (\text{C})$$

(Forma lineal)

Para el estudio por EXSY de los complejos **5A-B** los tiempos de mezcla escogidos han sido: 300, 400, 600, 800 ms y 1s y las reacciones de isomerización directa e inversa se han definido según se muestra en el esquema 16.



**Esquema 16.** Reacción de isomerización de los complejos cloro **5A-B**.

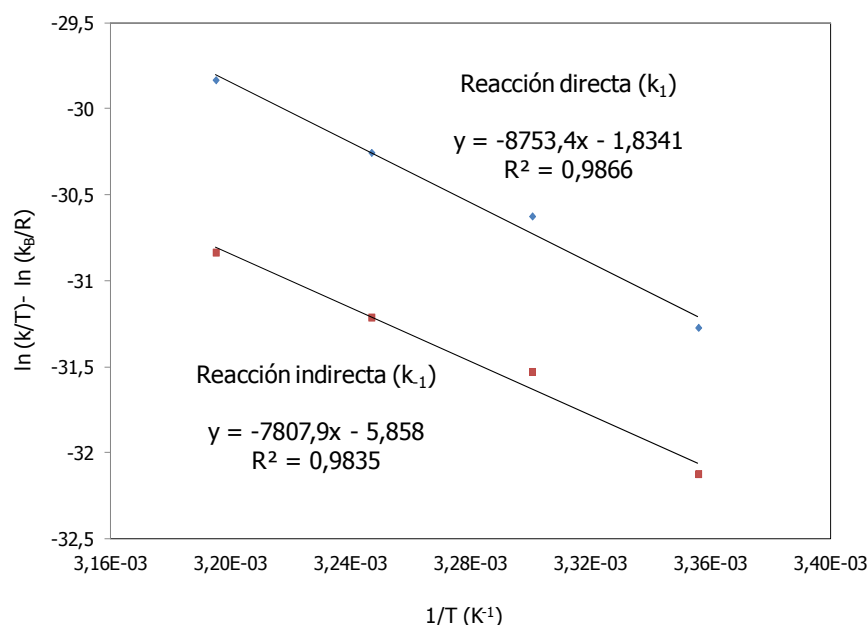
Los valores de las constantes de reacción directa ( $k_1$ ), inversa ( $k_{-1}$ ) y del proceso de isomerización de los complejos **5A-B** ( $k$ ) obtenidos a partir de los espectros EXSY a distintas temperaturas se muestran en la tabla 8.



**Tabla 8.** Valores de constantes de reacción directa, indirecta y de equilibrio para la reacción de isomerización de los complejos **5A-B**.

T (°C)	T(K)	$k_1$	$k_{-1}$	$k (k_1/k_{-1})$
25	298	0.16283784	0.06957981	2.34030303
30	303	0.31639080	0.12815449	2.46882337
35	308	0.46503080	0.17866617	2.60279155
40	313	0.72113044	0.26488071	2.72247245
45	318	0.82310938	0.28397953	2.89848143

A partir de estos valores de las constantes  $k_1$  y  $k_{-1}$  (tabla 8) y aplicando la ecuación de Eyring (expresión **C**) se obtiene las representaciones gráficas de la figura 21. De la pendiente y su punto de corte con el eje de las coordenadas se puede calcular la entalpía de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ) y la entropía de activación ( $\Delta S^\ddagger$ ) de la reacción directa e indirecta de isomerización en los complejos **5A** y **5B**. En la tabla 9 se recogen los valores calculados.



**Figura 21.** Representación de la ecuación de Eyring para la reacción de isomerización de los complejos **5A-B**.

**Tabla 9.** *Entalpía y entropía de activación para la reacción de isomerización de los complejos 5A-B.*

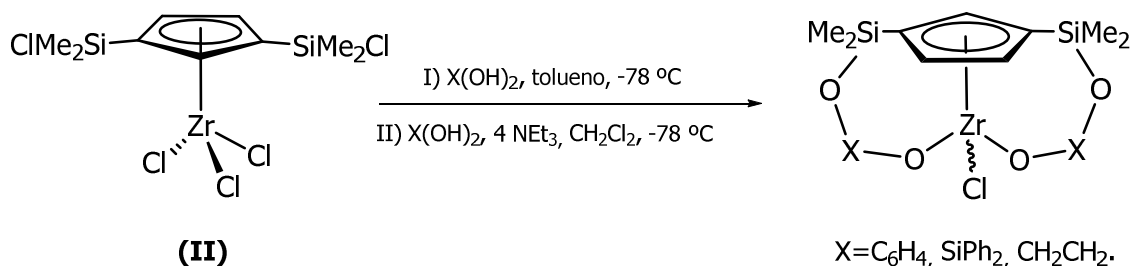
Parámetro Cinético	Reacción directa ( $k_1$ )	Reacción indirecta ( $k_{-1}$ )
$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	72.78	64.92
$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	17.33	15.53
$\Delta S^\ddagger$ (J/mol)	-15.25	-48.63
$\Delta S^\ddagger$ (cal/mol)	-3.65	-11.63

Los valores de *entalpía de activación* ( $\Delta H^\ddagger$ ) de la isomerización de los complejos **5A-B** son de 72.78 kJ/mol para la reacción directa y de 64.92 kJ/mol para la inversa. Estos valores de entalpía son similares a las energías calculadas, teórica o experimentalmente, para procesos de isomerización que transcurren a través de los mecanismos de pseudorotación de Berry,<sup>21,24d,27</sup> de rotación turnstile,<sup>23c,24c,27</sup> inversión de configuración a partir de ligandos dadores que contienen N<sup>28</sup> y O,<sup>29</sup> ruptura de enlace<sup>26c-e</sup> o mediante mecanismos de varios pasos que incluyen procesos como los anteriores.<sup>30</sup> Por otra parte, los valores calculados para la *entropía de activación* ( $\Delta S^\ddagger$ ), -15.25 J/mol para la reacción directa y de -48.63 J/mol para la inversa, son pequeños y similares a los encontrados para procesos de isomerización no disociativos.<sup>24c,31</sup>

Por tanto, teniendo en cuenta los valores de  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  proponemos que la reacción de isomerización entre los complejos del tipo **A** y **B** es posible que transcurra a través de un mecanismo de reacción que no implique la ruptura de enlaces.

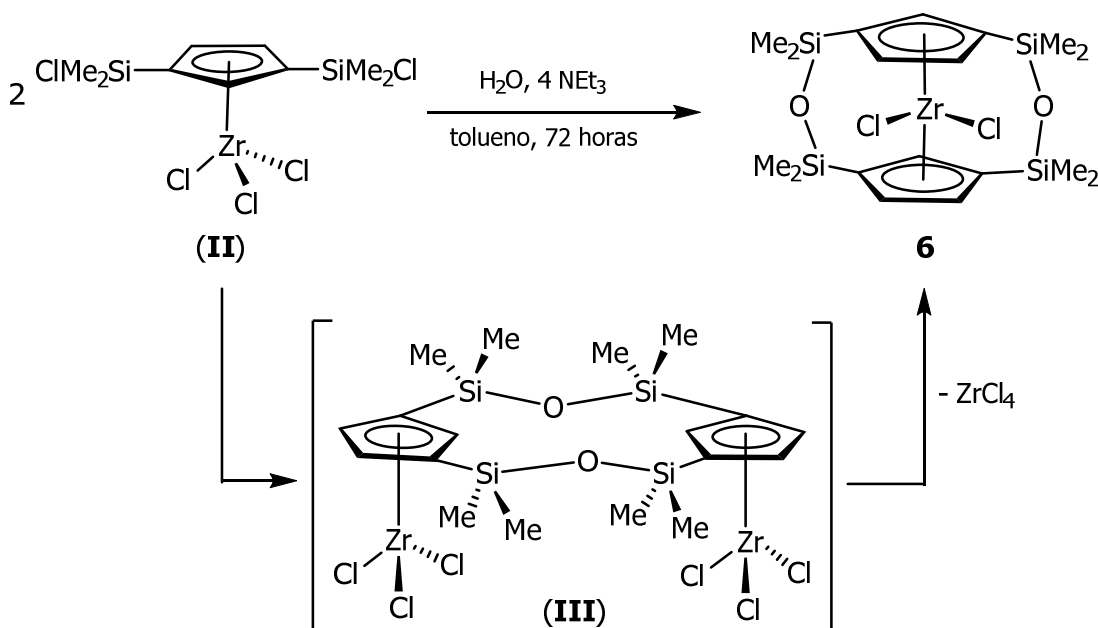
### 1.3. Síntesis y caracterización del complejo disililoxo [Zr{( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - $\mu,\mu$ -1,3-(Me<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}1Cl<sub>2</sub>] (**6**).

Siguiendo la metodología descrita para los complejos 1,3-[dimetilsilil(dioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**1** y **2A-B**) se intentó sintetizar los correspondientes complejos de zirconio. El producto de partida empleado es el 1,3-(dimetilsilil)ciclopentadienilcloro de zirconio (IV) **II**, análogo al compuesto **I**, utilizado para la síntesis de los complejos de titanio **1**, **2A-B** y **5A-B**. La síntesis del complejo de zirconio **II** se ha realizado siguiendo el método descrito por nuestro grupo de investigación.<sup>11b</sup> Para la formación del grupo *ansa* se emplearon los mismos dioles que para los complejos de titanio: difenilsilanodiol, 1,2-bencenodiol y etilenglicol. Las condiciones de reacción empleadas se muestran en el esquema 17.



**Esquema 17.** *Propuestas sintéticas para la síntesis de los complejos 1,3-[(dimetilsilil (dioxo)]ciclopentadienilcloro de zirconio (IV).*

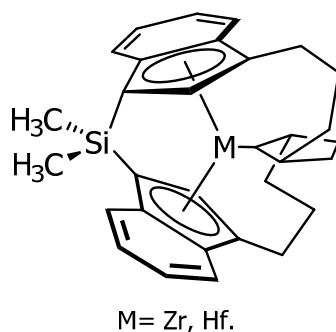
En ninguna de las condiciones de reacción empleadas fue posible la incorporación del grupo diol a la esfera de coordinación del zirconio. Sin embargo, en todos los casos se observaba la formación de un oxoderivado del producto de partida **II** (esquema 18). El complejo 1,3-[(dimetilsilil)<sub>2</sub>oxo] dicitriclopentadienilcloro de zirconio (IV) (**6**) se obtiene selectivamente cuando se hace reaccionar el compuesto **II** con 0.5 equivalentes de H<sub>2</sub>O en presencia de NEt<sub>3</sub> durante 72 horas.



**Esquema 18.** *Síntesis del complejo 1,3-[(dimetilsilil)<sub>2</sub>oxo]dicitriclopentadienilcloro de zirconio (IV) (**6**).*

El compuesto **6** pertenece a la familia de los metalocenos y constituye el primer ejemplo de un complejo *diansa*-metaloceno con puentes sililoxo en las posiciones 1 y 3 de los anillos Cp. Hasta el momento, son numerosos los complejos del tipo metaloceno que poseen puentes en las posiciones 1 y 2 de los anillos Cp<sup>32</sup> pero sólo existe descrito un

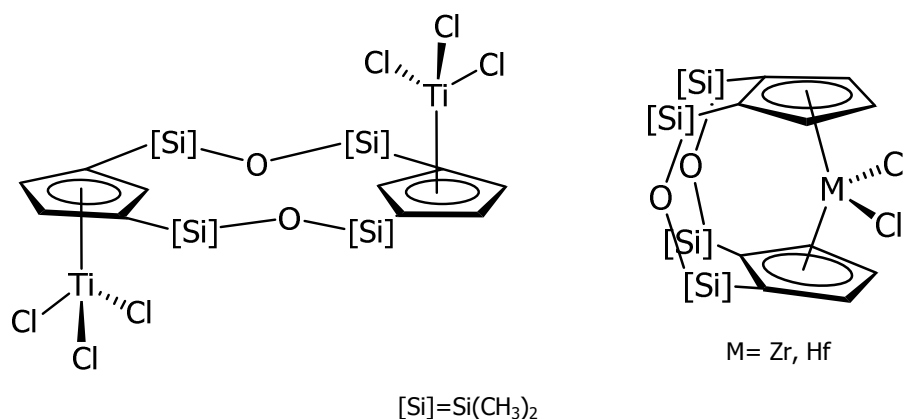
complejo con sustituyentes en las posiciones 1 y 3 del anillo Cp (figura 22). En este derivado 1,3-diciclopentadienilo, uno de los puentes ( $\text{SiMe}_2$ ) proviene del ligando empleado, mientras que el segundo se genera por la reducción de olefinas sustituyentes en los anillos una vez incorporado el ligando al centro metálico.<sup>33</sup>



**Figura 22.** Complejo 1,3-diansametaloceno descrito por Erker.<sup>33</sup>

Otro aspecto a destacar de la síntesis del complejo **6** es la formación de los puentes sililoxo después de la incorporación del ligando 1,3-(clorodimetilsilil)ciclopentadieno al centro metálico. En la mayoría de las síntesis descritas para complejos *diansa*-metaloceno la introducción de los puentes se realiza durante la preparación del ligando y antes de la incorporación de este al metal. La razón fundamental para este procedimiento es la gran reactividad que poseen los metales del grupo IV frente a diferentes grupos funcionales, no obstante, existe un grupo muy pequeño de ejemplos donde la reactividad de los ligandos ciclopentadienilo permite la síntesis de los fragmentos *ansa* con posterioridad a la entrada del metal.<sup>6i,33-34</sup>

El mecanismo que proponemos para la formación del complejo **6** (esquema 18) pasa a través de un intermedio dinuclear (**III**), el que por eliminación de  $\text{ZrCl}_4$  genera el compuesto *diansa* **6**. Este proceso de eliminación puede ocurrir de manera inter o intramolecular según la disposición cis o trans que adopten los centros metálicos de una misma molécula del intermedio **III**.<sup>35</sup> Esta propuesta de mecanismo se basa en estructuras similares descritas para complejos de metales del grupo IV pero con los grupos sililo en las posiciones 1,2 del anillo Cp. Por ejemplo, la síntesis de especies bimetálicas o monometálicas 1,2-[(dimetilsil)2oxo]diciclopentadienilo de metales del grupo IV. La metátesis de  $\text{TiCl}_4$  con el compuesto  $[\mu, \mu-(\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{SnMe}_3]$  genera especies bimetálicas similares al intermedio que hemos propuesto para la formación del complejo **6**, mientras que para el  $\text{ZrCl}_4$  o el  $\text{HfCl}_4$  la misma reacción genera derivados *diansa*-metaloceno<sup>32d</sup> similares a nuestro complejo (figura 23).



**Figura 23.** Influencia del radio del metal en la estructura de complejos de metales del grupo IV obtenidos por metátesis del derivado  $[\mu,\mu-(\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{SnMe}_3]$  y los correspondientes haluros  $\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$  y  $\text{Hf}$ ).

Esta tendencia se puede explicar a partir del tamaño del metal, el pequeño radio del Ti no permite la eliminación de  $\text{TiCl}_4$  por lo que se forman especies dinucleares, mientras que si el metal es más grande, Zr o Hf, la eliminación de la sal  $\text{MX}_4$  es posible y se obtienen especies tipo metalloceno.

### ✚ Caracterización del complejo 1,3-[(dimetilsilil)<sub>2</sub>oxo] diciclopentadienilcloro de zirconio (IV) (**6**).

La caracterización estructural del derivado *diansa*-metalloceno **6** se realizó mediante técnicas estructurales de espectroscopía como RMN-<sup>1</sup>H, y <sup>13</sup>C, análisis elemental de C y H y difracción de rayos-X.

#### ✓ Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los resultados obtenidos por RMN han resultado de gran utilidad a la hora de proponer la estructura del complejo **6**. La ausencia de las señales correspondientes a los puentes dioxo ( $-\text{OSiPh}_2\text{O}-$ ,  $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-$ ) en los espectros del derivado **6** nos indica que su estructura es distinta a la descrita para los complejos **1-5A-B**. Los datos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C para el complejo **6** se recogen en la tabla 10.

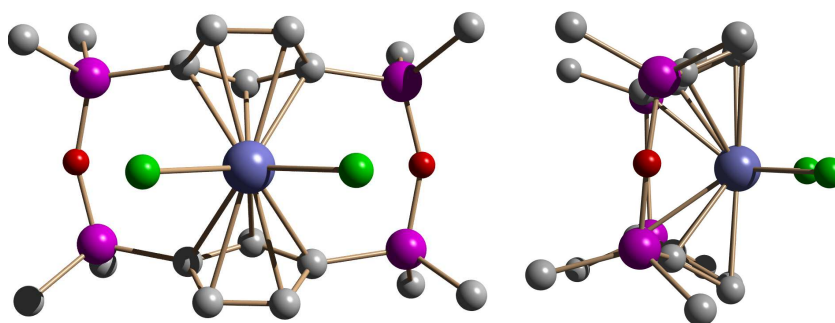
**Tabla 10.** Datos de RMN para el complejo 1,3-[(dimetilsilil)<sub>2</sub>oxo]d ciclopentadienilcloro de Zr (IV) (**6**).

<b>6</b> (CDCl <sub>3</sub> )		
	RMN- <sup>1</sup> H	RMN- <sup>13</sup> C
-SiCH <sub>3</sub>	0.34 (s, 12H)	-0.6
	0.41 (s, 12H)	2.0
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	7.01 (d, 4H)	133.7
	7.15 (t, 2H)	126.1
		123.6 C <sub>ipso</sub>

En los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del complejo **6** aparecen a campo alto dos singletes (<sup>1</sup>H) y dos resonancias (<sup>13</sup>C) correspondientes a los grupos metilo unidos a silicio, y a campo bajo, un sistema de señales doblete-triplete (<sup>1</sup>H) y tres resonancias (<sup>13</sup>C), correspondientes a los protones y carbonos de los anillos Cp. Este comportamiento espectroscópico indica que el complejo **6** posee un eje de simetría C<sub>2</sub>, además de dos planos de simetría que lo contienen y que son perpendiculares entre sí por lo que su grupo de simetría es el C<sub>2v</sub>. Teniendo en cuenta esta simetría y las señales observadas proponemos una estructura *diansa*-metalloceno para el compuesto **6**.

✓ *Difracción de rayos-X.*

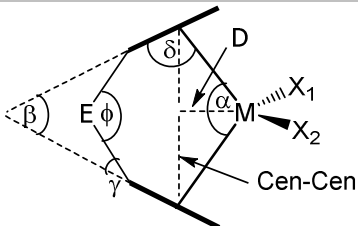
El derivado *diansa*-metalloceno **6** se aísla como un sólido de color blanco de aspecto cristalino que precipita en *n*-hexano a baja temperatura. Por otra parte, si se disuelve en acetona es posible aislar monocristales adecuados para su análisis por difracción de rayos-X. La estructura molecular obtenida para el complejo **6** se muestra en la figura 24 y confirma lo propuesto a partir de la RMN.



**Figura 24.** Diagrama de la estructura cristalina del compuesto **6**.

El complejo **6** es una especie monómera, donde el entorno del centro metálico se corresponde a un tetraedro que se encuentra definido por los centroides de los anillos Cp y los dos átomos de cloro. En la tabla 11 se recogen algunos de los parámetros estructurales más significativos para nuestro derivado y zirconocenos similares.

**Tabla 11.** Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para complejos relacionados y el complejo diansa-diciclopentadienilo **6**.

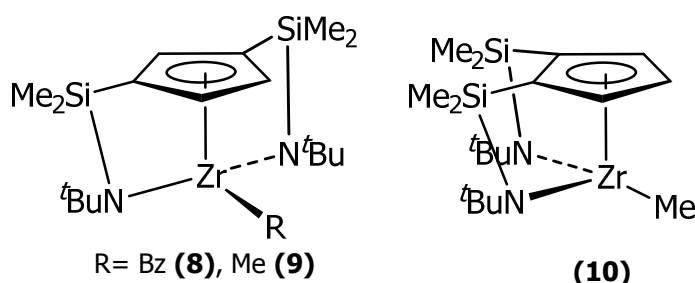


Complejo	$\alpha$	$\beta$	D	Cen-Cen	M-Cen	Ref.
$(C_5H_5)_2ZrCl_2$	129.3	53.5	0.933	3.982	2.20	36
$Me_2Si(C_5H_4)_2ZrCl_2$	125.4	56.8	1.008	3.905	2.19	18
$(CH_2)_5Si(C_5H_4)_2ZrCl_2$	125.5	59.3	1.010	3.921	2.20	37
$Me_2C(C_5H_4)_2ZrCl_2$	116.6	71.4	1.152	3.730	2.19	38
$(CH_2)_5C(C_5H_4)_2ZrCl_2$	116.4	69.9	1.155	3.725	2.19	39
$(Me_2SiSiMe_2)(C_5H_4)_2ZrCl_2$	130.9	51.2				40
$(CH_2-CH_2)(C_5H_3)_2ZrCl_2$	125.8	56.4	1.00	3.89	2.18	41
$(Me_2SiOSiMe_2)(C_5H_4)_2ZrCl_2$	130.9	51.2	0.92	4.00	2.20	15b
$(CH_2)_3(C_5H_3)_2ZrCl_2$	129.5	50.2	0.93	3.99	2.20	42
1,2- $(Me_2SiOSiMe_2)_2(C_5H_3)_2ZrCl_2$	137.3	44.1	0.79	4.15	2.22	32d
1,3- $(Me_2SiOSiMe_2)_2(C_5H_3)_2ZrCl_2$ <b>(6)</b>	<b>130.5</b>	<b>51.5</b>	<b>0.93</b>	<b>4.040</b>	<b>2.22</b>	

A partir de la comparación de los parámetros estructurales  $\alpha$ ,  $\beta$  y D de la tabla 11 encontramos que el complejo **6** posee una esfera de coordinación similar a la de los complejos  $Cp_2ZrCl_2$  y *ansa*-siloxo  $[(Me_2SiOSiMe_2)(C_5H_4)_2ZrCl_2]$ , mientras que posee diferencias significativas con la esfera de coordinación de su isómero 1,2- $(Me_2SiOSiMe_2)_2(C_5H_3)_2ZrCl_2$  que es inactivo en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas. Estas características estructurales del complejo 1,3- $[(Me_2SiOSiMe_2)_2(C_5H_3)_2ZrCl_2]$  (**6**) son las que justifican su comportamiento en procesos catalíticos de  $\alpha$ -olefinas.<sup>3,7b,22c,34a</sup> Los resultados preliminares de la polimerización de etileno catalizada por el complejo **6** se incluyen al final de este capítulo, mientras que un estudio más profundo se recoge en el capítulo 2.

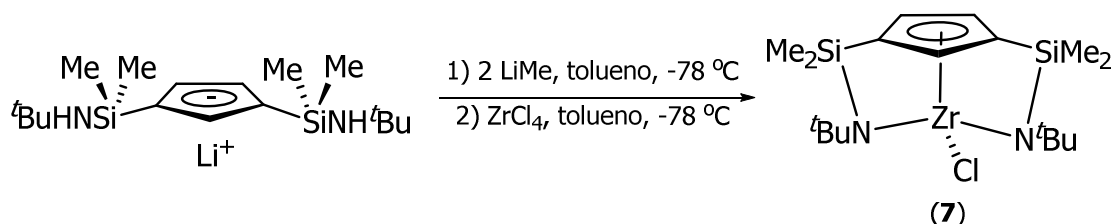
#### 1.4. Síntesis y caracterización de los complejos bis[dimetilsilil(terc-butil)amido]ciclopentadienilo de zirconio (IV) 8-11.

Uno de los objetivos principales de este trabajo es continuar el estudio de los complejos bis-[dimetilsilil(terc-butil)amido]ciclopentadienilo de zirconio (IV) en diferentes procesos de polimerización. Como hemos mencionado en la introducción de esta tesis los complejos  $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Bz}]$ ,  $M = \text{Ti}$  y  $\text{Zr}$ , demostraron ser capaces de polimerizar y copolimerizar  $\alpha$ -olefinas.<sup>11d,43</sup> Para poder ampliar este estudio a otros monómeros polares se han sintetizado los complejos alquilo **8-10** (figura 25) siguiendo rutas de síntesis ya descritas por nuestro grupo de investigación.<sup>11a-c,17</sup>



**Figura 25.** Complejos bis-[dimetilsilil(terc-butil)amido]ciclopentadienilalquilo de zirconio (IV) **8-10** sintetizados a partir de trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación.

La síntesis de los complejos **8** y **9** (esquema 20) se consigue partiendo del complejo  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Cl}]$  (**7**). La síntesis y caracterización del compuesto **7** se ha realizado teniendo en cuenta trabajos anteriores de nuestro grupo (esquema 19).<sup>11a</sup>



**Esquema 19.** Síntesis del complejo 1,3-[dimetilsilil(terc-butil)amido]ciclopentadienilcloro de zirconio (IV) (**7**).

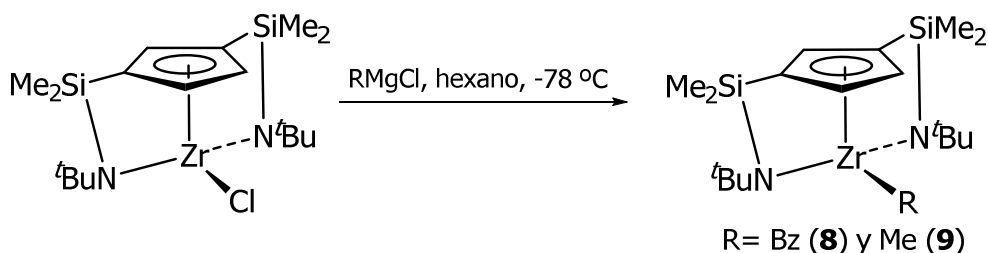
En la tabla 12 se recogen los datos de los desplazamientos químicos y las asignaciones realizadas para este complejo teniendo en cuenta lo descrito en trabajos anteriores.<sup>11a</sup>



**Tabla 12.** Desplazamientos químicos en ppm de las resonancias encontradas en los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para el complejo **7**.

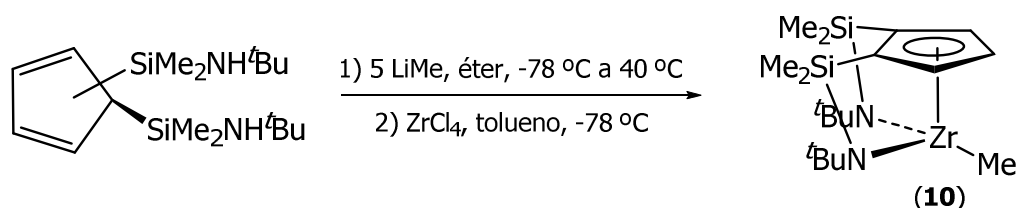
<b>7</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )		
	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$
-SiCH $_3$ -	0.42 (s, 6H) 0.44 (s, 6H)	2.4 2.6
NC(CH $_3$ ) $_3$	1.30 (s, 18H)	35.3 C(CH $_3$ ) $_3$ 55.9 C(CH $_3$ ) $_3$
C $_5$ H $_3$	6.62 (d, 2H) 6.67 (t, 1H)	124.2 134.5 118.9 C $_{ipso}$

La reacción del derivado 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilcloro de zirconio (IV) (**7**) con un equivalente del agente alquilante adecuado en hexano y a baja temperatura nos permite acceder a los complejos alquilo **8** y **9** con buenos rendimientos (esquema 20).<sup>11a</sup>



**Esquema 20.** Síntesis de los complejos 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilalquilo de zirconio (IV) (**8** y **9**).<sup>11a</sup>

Por otra parte, para acceder al complejo metilo (**10**) donde los sustituyentes del ligando se encuentra en las posiciones 1 y 2 del anillo Cp es necesario partir del ligando neutro [C $_5$ H $_4$ (SiMe $_2$ NH $^t$ Bu) $_2$ ]. La reacción de este ligando con un exceso de LiMe y la posterior metátesis de la sal intermedia con el ZrCl $_4$  (esquema 21) permite aislar al complejo 1,2-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilmetilo de zirconio (IV) (**10**) como único producto de reacción.<sup>11a</sup> En este caso el LiMe actúa como base desprotonando el derivado ciclopentadieno y como agente alquilante reaccionando con el enlace Zr-Cl "in situ".



**Esquema 21.** Síntesis del complejo 1,2-[dimetilsilil(terc-butil)amido]ciclopentadienilmetilo de zirconio (IV) (**10**).<sup>11a</sup>

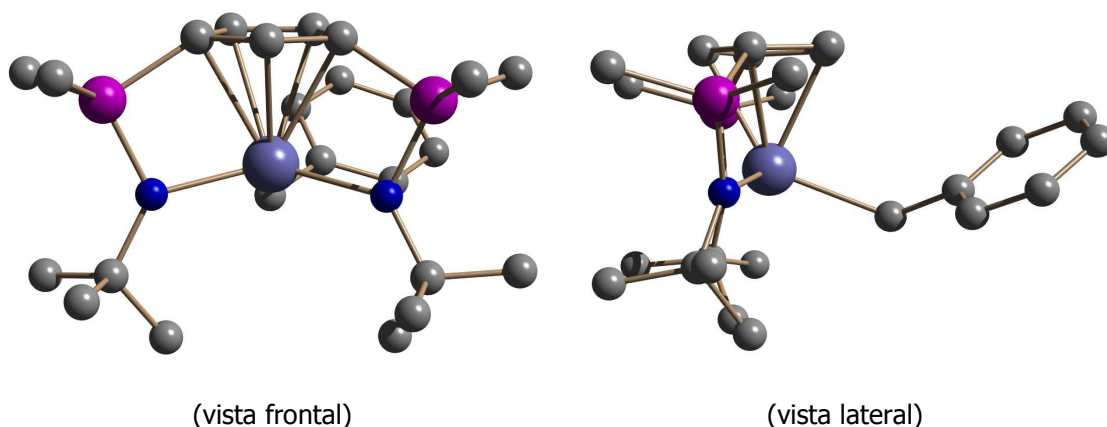
En la tabla 13 se recogen los datos de los desplazamientos químicos observados para los complejos alquilo **8-10**, así como las asignaciones realizadas a partir de los trabajos anteriores.<sup>11a</sup> En los complejos metilo **9** y **10** se produce un fenómeno de isocronía casual en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Las resonancias correspondientes a los protones del anillo ciclopentadienilo Cp del complejo **9** y las de los grupos metilo unidos al átomo de Si del compuesto **10** coinciden en su desplazamiento químico por lo que en ambos casos estos protones aparecen como singletes que integran para 3 y 12 protones respectivamente (tabla 13).

**Tabla 13.** Desplazamientos químicos en ppm de las resonancias encontradas en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C para los complejos **8-10**.<sup>11a</sup>

	<b>8</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		<b>9</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		<b>10</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	
	RMN- <sup>1</sup> H	RMN- <sup>13</sup> C	RMN- <sup>1</sup> H	RMN- <sup>13</sup> C	RMN- <sup>1</sup> H	RMN- <sup>13</sup> C
-SiCH <sub>3</sub> -	0.40 (s, 6H) 0.42 (s, 6H)	2.4 2.4	0.45 (s, 6H) 0.46 (s, 6H)	2.6 3.1	0.50 (sa, 12H)	3.4 5.5
NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.28 (s, 18H)	35.8 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 55.8 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.28 (s, 18H)	35.3 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 55.3 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.31 (s, 18H)	35.3 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 55.0 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	6.14 (d, 2H) 6.52 (t, 1H)	116.5 120.7 C <sub>ipso</sub>	6.58 (sa, 3H)	131.6 123.8 115.5 C <sub>ipso</sub>	6.75 (d, 2H) 7.17 (t, 1H)	130.4 126.4 115.7 C <sub>ipso</sub>
Zr-R	1.38 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ) 7.23 (m, 5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	57.1	0.13 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )	26.4	-0.01 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )	31.2

✓ **Difracción de rayos-X del complejo 1,3-[dimetilsilil(terc-butil)amido]ciclopentadienilbencilo de zirconio (IV) (8).**

A partir de la cristalización a baja temperatura de una disolución del complejo **8** en *n*-hexano fue posible obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X. En la figura 26 se muestran los diagramas correspondientes al derivado bencilo.

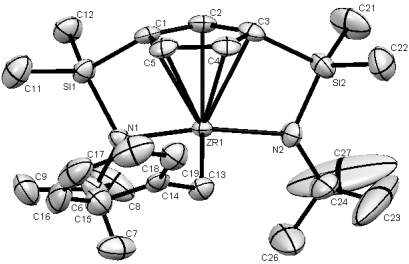


**Figura 26.** Diagramas de la estructura del complejo 1,3-[dimetilsilil(terc-butil)amido]ciclopentadienilbencilo de zirconio (**8**).

De manera general, la geometría del complejo **8** es similar a la de los complejos  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Bz}]^{11c}$ ,  $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}][\text{BzB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ,  $\text{M}=\text{Ti}$  y  $\text{Zr}$ ,<sup>11c</sup>  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Me}]^{17}$  y el  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-C}(\text{CH}_2\text{Ph})=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}]^{17}$  descritos con anterioridad. El complejo **8** es una especie monómera donde el entorno tetraédrico del átomo de zirconio central está definido por los puentes sililamido, el anillo Cp y el sustituyente bencilo. Una selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo **8** se recogen en la tabla 14.

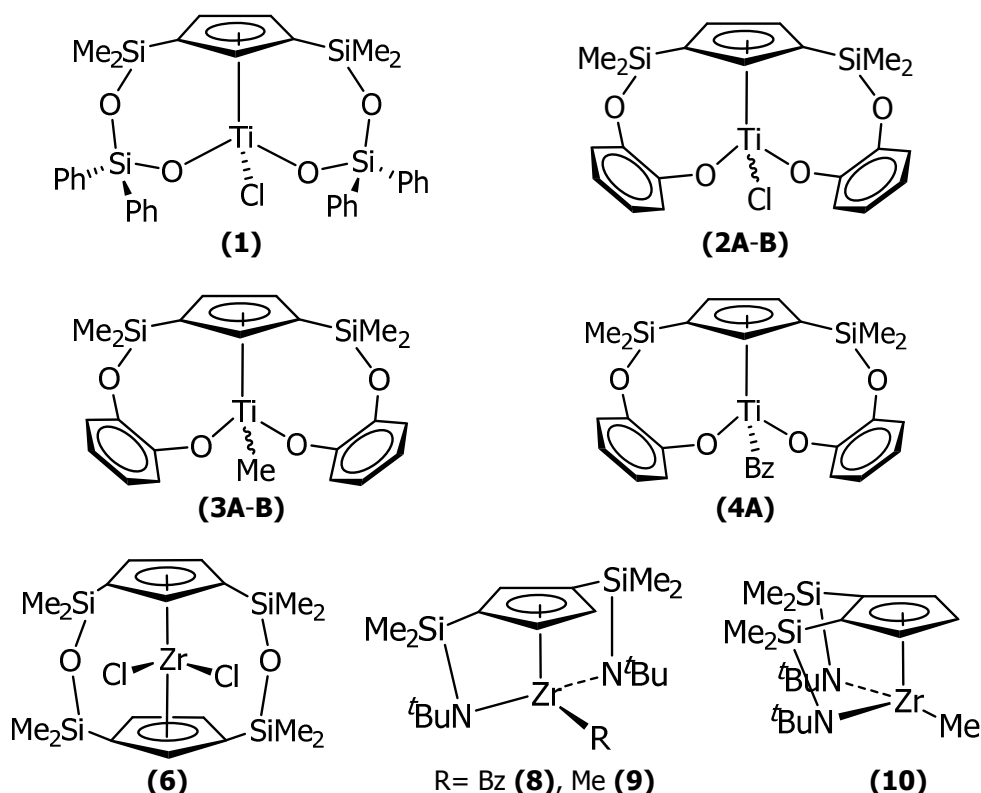
Las distancias de enlace C-C y C-Zr del derivado **8** son homogéneas lo que indica la coordinación pentahapto del anillo Cp al átomo de zirconio. Como sucede en otros complejos disustituídos la distancia C4-C5 es ligeramente menor que las distancias C-C que involucran a los C que soportan a los sustituyentes sililamido de las posiciones 1 y 3 del anillo. Por otra parte, la disminución de los ángulos  $\alpha$  ( $\text{Cg-Zr-N1}=101.85^\circ$  y  $\text{Cg-Zr-N2}=100.84^\circ$ ) es de  $24^\circ$  con respecto al complejo ansa-metaloceno correspondiente,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ,<sup>18</sup> siendo el derivado **8** un complejo de doble geometría forzada.

**Tabla 14.** Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el complejo 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilbencilo de zirconio (IV) (**8**).

			
Distancias de enlace (Å)			
C1-C2	1.432 (6)	Zr-C13	2.307 (5)
C2-C3	1.421 (6)	Zr-Cg	2.162
C3-C4	1.440 (6)	Zr -C1	2.460 (4)
C4-C5	1.422 (6)	Zr -C2	2.440 (4)
C5-C1	1.434 (6)	Zr -C3	2.483 (4)
Zr-N1	2.130 (3)	Zr -C4	2.512 (4)
Zr-N2	2.130 (4)	Zr -C5	2.507 (4)
Ángulos de enlace (°)			
Cg-Zr-N1	101.85	N1-Zr-C13	107.99 (16)
Cg-Zr-N2	100.84	N2-Zr-C13	103.20 (16)
Cg-Zr-C13	110.86	N1-Zr-N2	131.24 (14)

### 1.5. Estudios preliminares de polimerización.

La aplicación de los nuevos complejos 1,3-[dimetilsilil(dioxo)]ciclopentadienilo de titanio (IV) sintetizados (**1-4** y **6**) y los complejos 1,3 y 1,2-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilalquilo de zirconio (IV) (**8-10**) (figura 27) en distintos procesos catalíticos es uno de los principales objetivos de este trabajo. Para valorar de manera rápida su posible actividad en distintos procesos catalíticos hemos realizado estudios preliminares de polimerización de  $\alpha$ -olefinas, MMA y *L*-lactida. En cada proceso catalítico hemos evaluado los que por su naturaleza son catalizadores potenciales y representativos de cada estructura.



**Figura 27.** Complejos estudiados en procesos catalíticos.

Las condiciones de reacción empleadas para las distintas polymerizaciones son las empleadas habitualmente en numerosos trabajos. Los resultados obtenidos nos permitieron escoger los mejores catalizadores en cada proceso y plantear estudios de polymerización más completos en los siguientes capítulos de la tesis.

### 1.5.1. Etileno.

Los complejos empleados en el estudio de polymerización de etileno son los derivados cloro **1**, **2A-B** y **6** (figura 27) puesto que los derivados de doble geometría forzada de tipo amido ya habían sido estudiados en este proceso.<sup>11d,43</sup> Las condiciones generales de reacción empleadas son muy habituales, como cocatalizador hemos utilizado MAO con una relación de M/MAO de 1/1000, disolvente tolueno, temperatura ambiente y presiones de monómero de 1 o 5 atm durante 1 o 2 horas.

La gran cantidad de MAO que se añade al sistema tiene varias funciones que son comunes para todas las polymerizaciones de  $\alpha$ -olefinas que emplean este cocatalizador. La adición previa del MAO al sistema elimina los restos de agua e impurezas que pudiera haber en el sistema catalítico, luego, una vez adicionado el precatalizador, el MAO se encargará de la alquilación "in situ" de los grupos cloro y por último formará la especie catiónica activa

tras la abstracción de un sustituyente alquilo del precatalizador. Teniendo en cuenta esto y la estructura de los complejos **1-4** podemos justificar el hecho de que sólo se haya escogido los derivados cloro de cada familia para este estudio preliminar. Para los complejos **2-4** la presencia del MAO como cocatalizador hace que la especie activa que se genere a partir de ellos tres sea de idéntica estructura y que el estudio del compuesto **2A-B** sea representativo para todos. Los resultados de las polimerizaciones realizadas con los complejos cloro **1**, **2A-B** y **6** se muestran en la tabla 15.

**Tabla 15.** Resultados de las pruebas preliminares de la polimerización de etileno con los complejos **1**, **2A-B** y **6**.

Ensayo <sup>a</sup>	Precatalizador	n(cat) (mol)	t (h)	P (atm)	m (PE) (g)	Actividad <sup>b</sup>
1	<b>1</b>	1x10 <sup>-5</sup>	1	1	0.036	156
2	<b>1</b>	4x10 <sup>-5</sup>	2	5	1.31	57
3	<b>2A-B</b>	1x10 <sup>-5</sup>	1	1	0.5829	253
4	<b>2A-B</b>	4x10 <sup>-5</sup>	2	5	3.49	159
5	<b>6</b>	1x10 <sup>-5</sup>	1	1	2.20	956

a) Las pruebas de polimerización se realizaron en 50 mL de tolueno, T= 25 °C, Zr/MAO=1 /1000. b) Actividad= kg de PE/n(Zr) [E] t.

Los valores de actividad catalítica de la tabla 15 permiten clasificar a los complejos **1** y **2A-B** como catalizadores de baja actividad catalítica mientras que el *diansa*-metaloceno **6** es un catalizador activo según los datos descritos en la bibliografía.<sup>44</sup> En un intento por mejorar los valores de actividad observados para los catalizadores **1** y **2A-B** realizamos las pruebas de polimerización en otras condiciones de reacción. Los ensayos 2 y 4 se realizaron aumentando el tiempo de polimerización y la presión de etileno suministrada al sistema, sin embargo, los valores de actividad catalítica de los complejos **1** y **2A-B** disminuyen, llegando a ser especialmente bajo para el derivado 1,3-[dimetilsilil(difenilsilildioxo)] ciclopentadienilcloro de titanio (IV) (**1**).

La poca actividad mostrada por los complejos **1** y **2A-B** pudiera ser consecuencia su geometría. En nuestros complejos **1** y **2A-B** el ángulo  $\alpha$  es de 116.8° para **1** y 114.5° para **2B** lo que indica la relajación de la geometría del puente y la disminución del ángulo complementario  $\beta$  si se compara con los complejos 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilbencilo de titanio (IV)<sup>43</sup> y 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilbencilo de zirconio (IV) donde los ángulos  $\alpha$  son de 106° y 101° respectivamente. La pérdida de actividad por relajación de la geometría del puente

en complejos *ansa*-ciclopentadienilo ha sido observada con anterioridad.<sup>1c,9b,32</sup> La sustitución del grupo SiMe<sub>2</sub> en derivados del tipo (CpSiN)M (IV) por el grupo CH<sub>2</sub> genera un complejo de geometría forzada con una esfera de coordinación más amplia que el *ansa*-titanoceno correspondiente y que es activo en la polimerización de etileno, en cambio, si la sustitución del fragmento SiMe<sub>2</sub> es por un grupo etileno se obtiene una geometría más relajada y el complejo resulta drásticamente menos activo.<sup>2c,14b,45</sup>

Estos resultados previos en la polimerización de etileno nos han permitido descartar a los complejos **1** y **2A-B** como catalizadores de  $\alpha$ -olefinas y centrarnos en el estudio del derivado **6**. El estudio completo del complejo *diansa*-metaloceno **6** como catalizador de  $\alpha$ -olefinas se presenta en el capítulo 2 de este trabajo.

### **1.5.2. Metilmetacrilato (MMA).**

En la polimerización de MMA la especie catiónica activa se obtiene a partir de la reacción de un derivado alquilo con el cocatalizador, los más frecuentes son los ácidos de Lewis B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> y Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Para el estudio preliminar de la polimerización de MMA con nuestros catalizadores empleamos los complejos alquilo **3A-B**, **4A**, **8-10** (figura 27). Las condiciones experimentales de este proceso catalítico: temperatura, disolvente y tiempo recogidas en la literatura son muy diversas aunque el disolvente más empleado es el tolueno y el rango de temperatura más explorado va desde los 10 °C hasta los 40 °C.

Nuestro estudio preliminar se ha realizado a temperatura ambiente, en tolueno y empleando B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> como cocatalizador. La formación de las especies catiónicas se realiza "in situ" y previa a la adición del monómero. Debido a la inestabilidad de estos sistemas catiónicos y a la posibilidad de manipular el sistema catalítico bajo una atmósfera de argón los ensayos se realizaron dentro de la caja seca. Los resultados de estas pruebas preliminares se recogen en la tabla 16.

**Tabla 16.** Resultados de la polimerización de MMA con los complejos **3A-B**, **4A**, **8-10**.

Ensayo <sup>a</sup>	Precatalizador	t (h)	conv. <sup>b</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	Triadas <sup>d</sup> (rr, mr, mm)	10 <sup>4</sup> Mn (exp) <sup>e</sup>	PDI <sup>e,f</sup>
1	<b>3A-B</b>	0.5	0	0	-	-	-
2		2	0	0	-	-	-
3	<b>4A</b>	0.5	0	0	-	-	-
4		2	0	0	-	-	-
5	<b>8</b>	0.5	95	235	65:32:3	10.95	1.25
6	<b>9</b>	0.5	59	125	62:35:3	7.70	1.33
7		2	93	49	59:33:8	8.73	1.23
8	<b>10</b>	0.5	16	34	59:35:4	1.66	1.21
9		2	25	13	60:36:4	2.83	1.17

a) Las polimerizaciones se realizaron en 50 mL de tolueno, 40 mg de precatalizador, T= 25 °C. b) conv.= (masa de polímero recuperado y seco/ masa de monómero usado) x 100. c) TOF= n(MMA)/ [n(precatalizador) x t]. d) Tacticidad determinada por RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub>. e) Determinado por GPC con patrones de poliestireno. f) PDI=Mw/Mn.

Los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos 1-4 demuestran que los complejos **3A-B** y **4A** son inactivos en la polimerización de MMA en las condiciones ensayadas. En cambio, los complejos del tipo bis-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido] **8-10** muestran actividad catalítica, ensayos 5-9, generando en todos los casos polímeros predominantemente sindiotácticos, con altos pesos moleculares (Mn exp > 1x10<sup>4</sup>) y una distribución estrecha de pesos moleculares (PDI= 1.16-1.39).<sup>46</sup> Los valores de TOF obtenidos permiten clasificar al derivado **10** como un catalizador moderado (10 h<sup>-1</sup> < TOF < 100 h<sup>-1</sup>) y a los derivados **8** y **9** como catalizadores de actividad catalítica alta (100 h<sup>-1</sup> < TOF < 1000 h<sup>-1</sup>) según lo descrito en la bibliografía.<sup>46</sup>

Un estudio más detallado de la polimerización de MMA con los precatalizadores **8-10** se incluye en el capítulo 3 de esta tesis. En ese capítulo analizaremos el papel del cocatalizador en el proceso catalítico y propondremos un mecanismo de reacción para estos complejos de doble geometría forzada en la polimerización de MMA.

### 1.5.3. *L-lactida*.

El estudio preliminar de los complejos alquilo **3A-B**, **4A**, **8** y **10** (figura 27) como catalizadores de ROP se ha realizado variando parámetros decisivos en el proceso como el disolvente, la temperatura y la adición un alcohol al medio de reacción. En general, la adición del alcohol en las polimerizaciones de ROP favorece la formación “in situ” de complejos alcoxo, que han demostrado ser las especies más activas en este proceso.<sup>47</sup>



Las polimerizaciones se realizaron en viales sellados que se preparaban en la caja seca a temperatura ambiente y que luego eran trasladados a baños termostatzados donde se mantenían a la temperatura deseada. Se utilizaron disolventes polares como CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF y apolares como el tolueno. Las temperaturas de trabajo escogidas dependían de la solubilidad del monómero, para los disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF las pruebas se realizaron a temperatura ambiente, mientras que para el tolueno fue necesario calentar debido a la insolubilidad de la L-lactida a esa temperatura. Para las polimerizaciones en tolueno se exploraron tres temperaturas: 70 °C, 90 °C y 120 °C. El alcohol empleado como iniciador fue el isopropanol en una relación 1:1 con el complejo metálico. La PLLA obtenida ha sido estudiada mediante GPC y la conversión de cada ensayo determinada por RMN-<sup>1</sup>H, los resultados se recogen en la tabla 17.

**Tabla 17.** Resultados de la polimerización de L-lactida para los complejos **8** y **10**.

Ensayo <sup>a</sup>	Catalizador	t(h)	conv. <sup>c</sup>	Mn (teórico) <sup>d</sup>	Mn (exp) <sup>e,f</sup>	PDI <sup>e,g</sup>
1	<b>3A-B</b>	6	-	-	-	-
2	<b>4A</b>	6	-	-	-	-
3 <sup>b</sup>	<b>8</b>	6	80	11520	7383	1.98
4	<b>8</b>	6	62	8928	6702	1.75
5 <sup>b</sup>	<b>10</b>	6	96	13824	7255	1.70
6	<b>10</b>	6	60	8640	6685	1.48

a) Todos los ensayos se han realizado en 2 mL de tolueno, 90 °C, 1 x 10<sup>-5</sup> mol de [Zr] y [Zr]/[L-lactida]= 1/100. b) Ensayos con iniciador, Isopropanol. c) Determinado por RMN-<sup>1</sup>H. d) Mn (teórico) = conv x (n[monómero]/n[Zr]) x Mw(Lactida). e) Determinado por GPC. f) Mn (exp)= 0.54 x Mn (GPC). g) PDI= Mw/Mn.

Los complejos 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)]ciclopentadienilalquilo de titanio (IV) **3A-B** y **4A** no mostraron actividad catalítica en ninguna de las condiciones de reacción empleadas. Por otra parte, los catalizadores **8** y **10** son activos, obteniéndose PLLA a partir de 90 °C con 2 o 3 mL de tolueno. Los mejores resultados, mostrados en la tabla 17, se corresponden a polimerizaciones realizadas a 90 °C y 2 mL de tolueno.

Las conversiones obtenidas con los catalizadores **8** y **10**, ensayos 3-6 de la tabla 16, a las 6 horas de reacción están entre medias y altas, destacando el 96 % de conversión alcanzado por el sistema complejo **10** con iniciador, ensayo 3. El comportamiento catalítico observado para los complejos **8** y **10** es similar al descrito en la literatura para otros catalizadores de metales del grupo IV.<sup>48</sup> La adición del iniciador (ensayos 3 y 5, tabla 16) aumenta la conversión de los dos catalizadores con respecto a los ensayos

equivalentes sin isopropanol, lo que coincide con la mayor efectividad de los grupos alcoxo como iniciadores de la ROP descrita en la bibliografía.<sup>47</sup>

Un estudio más amplio de estos complejos y de otros nuevos derivados con estructuras similares en la ROP se describe en el capítulo 4 de esta tesis.

## 1.6. Bibliografía.

- (1) Collins, R. A.; Russell, A. F.; Mountford, P., *Appl. Petrochem. Res.*, **2015**, 5, 3, 153.
- (2) (a) Braunschweig, H.; Breitling, F. M., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 21-22, 2691. (b) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 11, 1143. (c) Sinnema, P. J.; Van der Veen, L.; Spek, A. L.; Veldman, N.; Teuben, J. H., *Organometallics*, **1997**, 16, 20, 4245. (d) Millward, D. B.; Cole, A. P.; Waymouth, R. M., *Organometallics*, **2000**, 19, 10, 1870. (e) Baird, M. C., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4, 1471. (f) Leclerc, M. K.; Waymouth, R. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 7, 922.
- (3) Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E., *Organometallics*, **1990**, 9, 3, 867.
- (4) Cano, J.; Kunz, K., *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 21, 4411.
- (5) (a) Schroder, F. G.; Lichtenberg, C.; Elfferding, M.; Sundermeyer, J., *Organometallics*, **2013**, 32, 18, 5082. (b) Wolczanski, P. T.; Chirik, P. J., *ACS Catalysis*, **2015**, 5, 3, 1747. (c) Pinkas, J.; Lamac, M., *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 296, 45. (d) Siemeling, U., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4, 1495. (e) Newton, C. G.; Kossler, D.; Cramer, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 12, 3935. (f) Trost, B. M.; Rao, M.; Dieskau, A. P., **2013**, 135, 49, 18697. (g) Matsushima, Y.; Onitsuka, K.; Kondo, T.; Mitsudo, T.; Takahashi, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 42, 10405.
- (6) (a) Ciruelos, S.; Cuenca, T.; Gómez, R.; Gómez-Sal, P.; Manzanero, A.; Royo, P., *Polyhedron*, **1998**, 17, 7, 1055. (b) Chen, E. Y. X.; Fu, P. F.; Stern, C. L.; Marks, T. J., *Organometallics*, **1997**, 16, 26, 5958. (c) Rau, A.; Schmitz, S.; Luft, G., *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 608, 1-2, 71. (d) Turner, L. E.; Thorn, M. G.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P., *Chem. Commun.*, **2003**, 9, 1034. (e) Zhang, Y.; Mu, Y.; Lü, C.; Li, G.; Xu, J.; Zhang, Y.; Zhu, D.; Feng, S., *Organometallics*, **2004**, 23, 3, 540. (f) Zhang, Y.; Wang, J.; Mu, Y.; Shi, Z.; Lü, C.; Zhang, Y.; Qiao, L.; Feng, S., *Organometallics*, **2003**, 22, 19, 3877. (g) Rieger, B., *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 420, 3, C17. (h) Katayama, H.; Nabika, M.; Imai, A.; Miyashita, A.; Watanabe, T.;

- Johohji, H.; Oda, Y.; Hanaoka, H., *PCT Appl WO 97/03992*, **1997**, (Sumitomo). (i) Huerlander, D.; Kleigrew, N.; Kehr, G.; Erker, G.; Fröhlich, R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 10, 2633. (j) Duda, L.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Zippel, F., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 8, 1153. (k) Gielens, E.; Tiesnitsch, J. Y.; Hessen, B.; Teuben, J. H., *Organometallics*, **1998**, 17, 9, 1652.
- (7) (a) Okuda, J., *Chem. Ber.*, **1990**, 123, 8, 1649. (b) Shapiro, P. J.; Schaefer, W. P.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E.; Cotter, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11, 4623.
- (8) (a) Hanaoka, H.; Hino, T.; Souda, H.; Yanagi, K.; Oda, Y.; Imai, A., *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 19, 4059. (b) Nabika, M.; Katayama, H.; Watanabe, T.; Kawamura-Kuribayashi, H.; Yanagi, K.; Imai, A., *Organometallics*, **2009**, 28, 13, 3785.
- (9) Doufou, P.; Abboud, K. A.; Boncella, J. M., *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 603, 2, 213.
- (10) Seo, W. S.; Cho, Y. J.; Yoon, S. C.; Park, J. T.; Park, Y., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 640, 1–2, 79.
- (11) (a) Sudupe, M.; Cano, J.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G.; Frutos, L. M.; Castaño, O., *Organometallics*, **2010**, 29, 1, 263. (b) Sudupe, M.; Cano, J.; Royo, P.; Herdtweck, E., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2004, 15, 3074. (c) Cano, J.; Sudupe, M.; Royo, P., *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 21, 4448. (d) Cano, J.; Royo, P.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2001**, 40, 13, 2495.
- (12) Altenhoff, G.; Bredeau, S.; Erker, G.; Kehr, G.; Kataeva, O.; Fröhlich, R., *Organometallics*, **2002**, 21, 20, 4084.
- (13) Park, J. T.; Yoon, S. C.; Bae, B. J.; Seo, W. S.; Suh, I. H.; Han, T. K.; Park, J. R., *Organometallics*, **2000**, 19, 7, 1269.
- (14) (a) Gomes, P. T.; Green, M. L. H.; Martins, A. M.; Mountford, P., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 541, 1–2, 121. (b) Gomes, P. T.; Green, M. L. H.; Martins, A. M., *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 551, 1–2, 133.
- (15) (a) Ciruelos, S.; Cuenca, T.; Gómez, R.; Gómez-Sal, P.; Manzanero, A.; Royo, P., *Organometallics*, **1996**, 15, 26, 5577. (b) Ciruelos, S.; Cuenca, T.; Gómez-Sal, P.; Manzanero, A.; Royo, P., *Organometallics*, **1995**, 14, 177.
- (16) *Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text*, 5ª ed.; Interscience, W., Ed.: New York **1988**.

- (17) Cano, J.; Sudupe, M.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G., *Organometallics*, **2005**, 24, 10, 2424.
- (18) Bajgur, C. S.; Tikkanen, W.; Petersen, J. L., *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 16, 2539.
- (19) Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R., *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, **1980**, 19, 5, 390.
- (20) Davenport, A. J.; Davies, D. L.; Fawcett, J.; Russell, D. R., *Dalton Trans.*, **2004**, 9, 1481.
- (21) Berry, R. S., *J. Chem. Phys.*, **1960**, 32, 3, 933.
- (22) (a) Westmoreland, T. D., *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 4, 1187. (b) Smith, J. M.; Coville, N. J., *Organometallics*, **1996**, 15, 15, 3388. (c) Cheng, L.; Coville, N. J., *Organometallics*, **1996**, 15, 2, 867.
- (23) (a) Ugi, I.; Marquarding, D.; Klusacek, H.; Gokel, G.; Gillespie, P., *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, **1970**, 9, 9, 703. (b) Gillespie, P.; Hoffman, P.; Klusacek, H.; Marquarding, D.; Pfohl, S.; Ramírez, F.; Tsolis, E. A.; Ugi, I., *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, **1971**, 10, 10, 687. (c) Ugi, I.; Marquarding, D.; Klusacek, H.; Gillespie, P.; Ramírez, F., *Acc. Chem. Res.*, **1971**, 4, 8, 288. (d) Ramírez, F.; Ugi, I.; Lin, F.; Pfohl, S.; Hoffman, P.; Marquarding, D., *Tetrahedron*, **1974**, 30, 3, 371. (e) Ramírez, F.; Chaw, Y. F.; Marecek, J. F.; Ugi, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 8, 2429.
- (24) (a) Hellwinkel, D.; Wiel, A.; Sattler, G.; Nuber, B., *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 6, 689. (b) Narayanan, P.; Berman, H. M.; Ramírez, F.; Marecek, J. F.; Chaw, Y. F.; Prasad, V. A. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 10, 3336. (c) Matsukawa, S.; Yamamichi, H.; Yamamoto, Y.; Ando, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10, 3418. (d) Couzijn, E. P. A.; Slootweg, J. C.; Ehlers, A. W.; Lammertsma, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 51, 18127.
- (25) (a) Jeener, J.; Meier, B. H.; Bachmann, P.; Ernst, R. R., *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71, 11, 4546. (b) Perrin, C. L.; Dwyer, T. J., *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 6, 935.
- (26) (a) Wenzel, A. G.; Blake, G.; VanderVelde, D. G.; Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 16, 6429. (b) Pianet, I.; Vincent, J. M., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 9, 2947. (c) Utz, M.; Chen, C.; Morton, M.; Papadimitrakopoulos, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5, 1371. (d) Blazina, D.; Duckett, S. B.; Dyson, P. J.; Johnson, B. F. G.; Lohman, J. A. B.; Sleight, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 40, 9760. (e)

- Jacques, V.; Desreux, J. F., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 18, 4048. (f) Kite, K.; Orrell, K. G.; Šik, V.; Roger, Y., *Polyhedron*, **1995**, 14, 19, 2711.
- (27) Altmann, J. A.; Yates, K.; Csizmadia, I. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 6, 1450.
- (28) Wash, P. L.; Renslo, A. R.; Rebek, J. J., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2001**, 40, 7, 1221.
- (29) Mikata, Y.; Sugai, Y.; Yano, S., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 16, 4778.
- (30) Lavanant, L.; Toupet, L.; Lehmann, C. W.; Carpentier, J. F., *Organometallics*, **2005**, 24, 23, 5620.
- (31) Elorriaga, D.; Galajov, M.; García, C.; Gómez, M.; Gómez-Sal, P., *Organometallics*, **2012**, 31, 14, 5089.
- (32) (a) Mengele, W.; Diebold, J.; Troll, C.; Roell, W.; Brintzinger, H. H., *Organometallics*, **1993**, 12, 5, 1931. (b) Cano, A.; Cuenca, T.; Gómez-Sal, P.; Royo, B.; Royo, P., *Organometallics*, **1994**, 13, 5, 1688. (c) Dorer, B.; Prosenc, M. H.; Rief, U.; Brintzinger, H. H., *Organometallics*, **1994**, 13, 10, 3868. (d) Jung, J.; Kyun Noh, S.; Lee, D. H.; Keun Park, S.; Kim, H., *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595, 2, 147.
- (33) Warren, T. H.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Wibbeling, B., *Organometallics*, **2000**, 19, 2, 127.
- (34) (a) Alt, H. G.; Föttinger, K.; Milius, W., *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 564, 1-2, 109. (b) Erker, G., *Organometallics*, **2011**, 30, 3, 358. (c) Ogasawara, M.; Nagano, T.; Hayashi, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 31, 9068.
- (35) (a) Corey, J. Y.; Huhmann, J. L.; Rath, N. P., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 12, 3203. (b) Cano, A. M.; Cano, J.; Gómez-Sal, P.; Manzanero, A.; Royo, P., *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 280, 1-2, 1.
- (36) Prout, K.; Cameron, T. S.; Forder, R. A., *Acta Cryst.*, **1974**, B30, B30, 2290.
- (37) Kim, S. J.; Lee, Y. J.; Kang, E.; Kim, S. H.; Ko, J.; Lee, B.; Cheong, M.; Suh, I. H.; Kang, S. O., *Organometallics*, **2003**, 22, 19, 3958.
- (38) Shaltout, R. M.; Corey, J. Y.; Rath, N. P., *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 503, 2, 205.
- (39) Wang, B.; Mu, B.; Deng, X.; Cui, H.; Xu, S.; Zhou, X.; Zou, F.; Li, Y.; Yang, L.; Li, Y.; Hu, Y., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 2, 669.
- (40) Thiele, K. H.; Schliessburg, C.; Baumeister, K.; Hassler, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 1806.

- (41) Zachmanoglou, C. E.; Docrat, A.; Bridgewater, B. M.; Parkin, G.; Brandow, C. G.; Bercaw, J. E.; Jardine, C. N.; Lyall, M.; Green, J. C.; Keister, J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 32, 9525.
- (42) Saldarriaga-Molina, C. H.; Clearfield, A.; Bernal, I., *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 80, 1, 79.
- (43) Royo, P.; Cano, J.; Flores, M. A.; Peña, B., *Eur. Patent EP 1 225 179 A1*, **2001**, (Repsol).
- (44) (a) Kaminsky, W.; Engehausen, R.; Zoumis, K.; Spaleck, W.; Rohrmann, J., *Makromol. Chem.*, **1992**, 193, 7, 1643. (b) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 4, 428. (c) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K., *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1, 283.
- (45) (a) Hughes, A. K.; Meetsma, A.; Teuben, J. H., *Organometallics*, **1993**, 12, 5, 1936. (b) Van Leusen, D.; Beetstra, D. J.; Hessen, B.; Teuben, J. H., *Organometallics*, **2000**, 19, 20, 4084.
- (46) Chen, E. Y. X., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 11, 5157.
- (47) (a) Dechy-Cabaret, O.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D., *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 12, 6147. (b) Labet, M.; Thielemans, W., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 12, 3484. (c) Stanford, M. J.; Dove, A. P., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 2, 486. (d) Wu, J.; Yu, T. L.; Chen, C. T.; Lin, C. C., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 5–6, 602.
- (48) (a) Chmura, A. J.; Davidson, M. G.; Jones, M. D.; Lunn, M. D.; Mahon, M. F.; Johnson, A. F.; Khunkamchoo, P.; Roberts, S. L.; Wong, S. S. F., *Macromolecules*, **2006**, 39, 21, 7250. (b) Lee, J.; Kim, Y.; Do, Y., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 19, 7701. (c) Whitelaw, E. L.; Jones, M. D.; Mahon, M. F.; Kociok-Kohn, G., *Dalton Trans.*, **2009**, 41, 9020. (d) Chmura, A. J.; Davidson, M. G.; Frankis, C. J.; Jones, M. D.; Lunn, M. D., *Chem. Comm.*, **2008**, 11, 1293.

## Capítulo 2.

### *Estudios de polimerización de $\alpha$ -olefinas.*





## **2.1. Antecedentes bibliográficos.**

Como hemos mencionado en la introducción general de este trabajo los complejos diciclopentadienilo surgieron como alternativa a los catalizadores Ziegler-Natta (ZN) heterogéneos. Las principales características que impulsaron el estudio y empleo de estos complejos, también conocidos como catalizadores ZN homogéneos, fueron su capacidad de producir polímeros estereoregulares y ser activos en procesos de copolimerización de etileno- $\alpha$ -olefinas.<sup>1</sup>

El continuo estudio de los metallocenos como catalizadores de diferentes  $\alpha$ -olefinas<sup>2</sup> ha permitido establecer las ventajas de estos sistemas homogéneos frente a los ZN heterogéneos:

- La naturaleza homogénea del medio de reacción en los procesos catalizados por complejos diciclopentadienilo asegura que todos los centros metálicos sean activos lo que explica su enorme actividad catalítica.<sup>1,3</sup>
- Los catalizadores del tipo metalloceno son catalizadores capaces de polimerizar  $\alpha$ -olefinas estereoselectivamente como es el caso del polipropileno isotáctico,<sup>4</sup> sindiotáctico<sup>5</sup> o atáctico.<sup>6</sup>
- La distribución de pesos moleculares de los polímeros generados por estos catalizadores homogéneos son muy estrechas ( $PDI = M_w/M_n \approx 2$ ), lo que se justifica por la simetría única de todos los centros activos.<sup>1,4,7</sup>
- Son complejos activos en la copolimerización de etileno y  $\alpha$ -olefinas mayores generando poliolefinas con ramificaciones regulares dentro de la cadena polimérica principal. Estas estructuras ramificadas confieren una mayor elasticidad a los copolímeros siendo una propiedad indispensable para aplicaciones específicas. Un ejemplo de estos materiales es el "low linear polyethylene" (LLPE), ampliamente empleado en la fabricación de bolsas, envolturas, películas, cubiertas, contenedores, etc.<sup>4,7</sup>

Los complejos diciclopentadienilo del grupo III son complejos neutros de 14 electrones, mientras que los del grupo IV son sistemas de 16 electrones donde se pueden distinguir claramente dos tipos de especies activas: las neutras para los del grupo III y los catiónicos de metales del grupo IV.<sup>2,8</sup> Ambos tipos de catalizadores son activos en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas pero los más estudiados han sido los del grupo IV. En general, los derivados

del grupo III son más activos en la polimerización de etileno,<sup>9</sup> sin embargo, en procesos que implican  $\alpha$ -olefinas mayores se desactivan disminuyendo su actividad catalítica.<sup>10</sup> De manera general, este proceso viene dado a partir de la activación de un enlace C-H de la cadena de polímero que crece sobre el centro metálico, generándose una especie alilo que bloquea el acceso del monómero al metal y hace que el sistema sea inactivo.<sup>9-10</sup>

Además, la posibilidad de obtener un gran número de metallocenos del grupo IV con distinta simetría ha contribuido a su mayor empleo como catalizadores de  $\alpha$ -olefinas. Es bien conocido que pequeños cambios en la simetría y rigidez de la estructura de los metallocenos permiten controlar la actividad del complejo y la microestructura del polímero.<sup>1,4,7,11</sup>

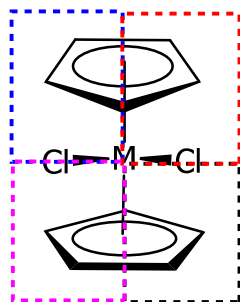
### **2.1.1. Simetría de los catalizadores y su relación con la microestructura del polímero.**

El primero en sintetizar polipropileno estereoregular con un catalizador tipo metalloceno fue Ewen<sup>12</sup> utilizando el sistema  $\text{Cp}_2\text{TiPh}_2/\text{MAO}$  a baja temperatura. La microestructura en esas condiciones encontrada para el polímero se justifica por la restricción de rotación de los anillos ciclopentadienilo y el anillo fenilo. Este impedimento estérico modula la inserción de la olefina hacia las posiciones menos impedidas del centro metálico, favoreciendo así la estereoregularidad del polímero. El hecho de que la geometría del sitio activo favorezca la estereoregulación del proceso de polimerización hizo que los complejos *ansa*-metalloceno fueran los candidatos ideales para evaluar la relación que existe entre la simetría del catalizador y la microestructura del polímero que se obtiene.<sup>5,12-13</sup>

Brintzinger y colaboradores fueron los primeros en introducir puentes entre los anillos ciclopentadienilo llamándolos complejos *ansa*-metalloceno.<sup>13a,14</sup> Estos puentes impiden la libre rotación de los anillos y fijan su posición obteniéndose catalizadores con diversas simetrías.<sup>4-6,11b</sup>

Los complejos metalloceno de simetría  $\text{C}_{2v}$  como el bis(ciclopentadienil)dicloruro de zirconio (IV) poseen cuatro posiciones de coordinación equivalentes en las que la inserción de la olefina durante la polimerización ocurre de manera aleatoria (figura 1). En cambio, en los complejos *ansa*-metallocenos la introducción del puente, la presencia de distintos sustituyentes en los anillos o el empleo de distintos ligandos generan distintas geometrías con posiciones de coordinación no equivalentes (figura 2). Por tanto, cuando estos complejos de simetría  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_1$  y  $\text{C}_s$  son empleados como catalizadores de  $\alpha$ -olefinas la

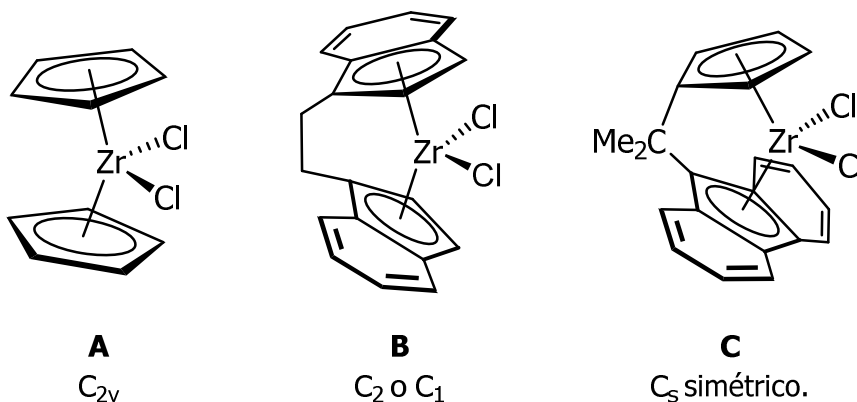
coordinación del monómero se produce en las posiciones donde el impedimento estérico es mínimo, modulándose la inserción de la olefina y en consecuencia la microestructura del polímero.



**Figura 1.** Posiciones de coordinación de la olefina para un sistema metaloceno de simetría  $C_{2v}$ .

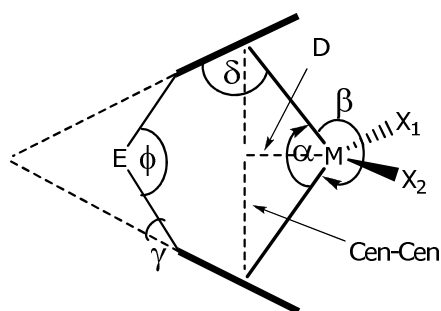
La influencia de los sustituyentes de los anillos ciclopentadienilo y de la estructura de los puentes en los valores de actividad catalítica ha sido descrita para un gran número de complejos *ansa* y *diansa*-metaloceno teniendo en cuenta la geometría del centro metálico además de los aspectos estéricos y electrónicos de la molécula. Estos estudios han permitido establecer la microestructura del polímero que produce un catalizador en función de su simetría.<sup>4-5,7-10,11c-e,13-15</sup>

Tomando como ejemplo el propileno encontramos que los catalizadores con simetría  $C_{2v}$  producen un polímero atáctico<sup>15e,15g</sup> (figura 2A), mientras que los complejos de simetría  $C_2$  y  $C_1$  (figura 2B) generan polipropileno isotáctico, siendo los primeros catalizadores más estereoespecíficos.<sup>15f,15h</sup> Por último, el polipropileno sindiotáctico se obtiene cuando se utiliza como catalizador un derivado de simetría  $C_s$ .<sup>11d</sup> (Figura 2C)



**Figura 2.** Catalizadores utilizados en la polimerización de propileno.

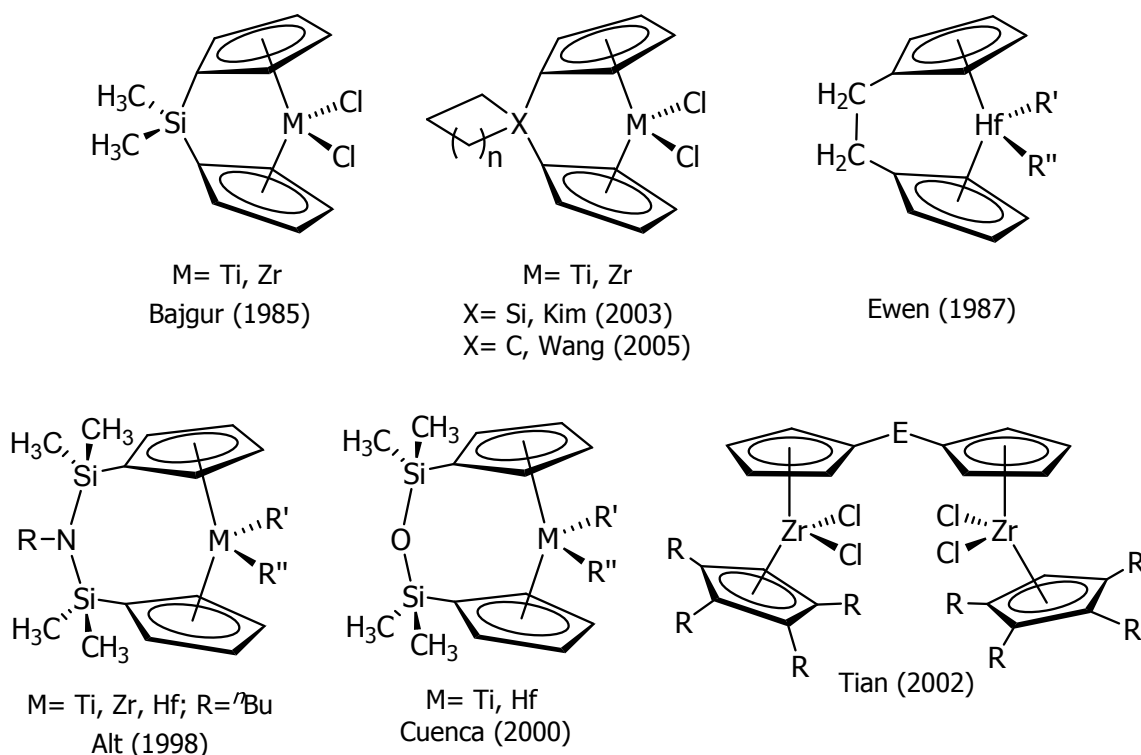
Otro aspecto que influye en la actividad de los catalizadores metalloceno es el tamaño del hueco de coordinación, llegando a ser determinante en procesos que impliquen monómeros mayores que el etileno. Los parámetros estructurales que definen el tamaño y la forma del hueco de coordinación de cada catalizador son: el ángulo diedro o “bite angle” ( $\beta$ ), la distancia de enlace centroide del anillo Cp y el metal (Cg-M) y el radio del metal (figura 3).<sup>7,11c,15f,16</sup>



**Figura 3.** Representación de los parámetros estructurales más significativos de un metalloceno.

Los valores de los ángulos  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\phi$  y la distancia D para cada catalizador son resultado del arreglo que se establece entre el radio del centro metálico y la estructura del puente, es decir, el número de átomos que lo forma, así como la cantidad y posición de ellos en los anillos de ciclopentadienilo. Con el propósito de comparar la influencia del fragmento *ansa* en la actividad catalítica de los complejos *ansa* o *diansa*-metaloceno en la literatura se clasifican en función de la naturaleza y cantidad de átomos que forman los puentes tal y como se describe en las figuras 4 y 5.<sup>11c</sup> A continuación vamos a describir la influencia del tipo de puente en los parámetros estéricos y su influencia en la actividad catalítica.

Generalmente la introducción de un puente de un solo átomo provoca la disminución del ángulo  $\alpha$ , un aumento del ángulo complementario  $\beta$  y minimiza el efecto estérico entre los anillos Cp y el sustituyente del metal, lo que aumenta la actividad del complejo en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas (figura 3).<sup>11c</sup> En particular, para complejos *ansa*-titanoceno el mejor compromiso de estabilidad y actividad catalítica se alcanza cuando el puente es de un átomo de C, mientras que para los *ansa*-zirconoceno el mayor radio del zirconio hace que el puente silano sea el más adecuado. De esta manera, ambos complejos *ansa*-metalloceno logran una mayor esfera de coordinación sin pérdida de estabilidad y sus valores de actividad catalítica son mayores que los observados para el titanoceno y zirconoceno correspondientes.<sup>11c</sup>



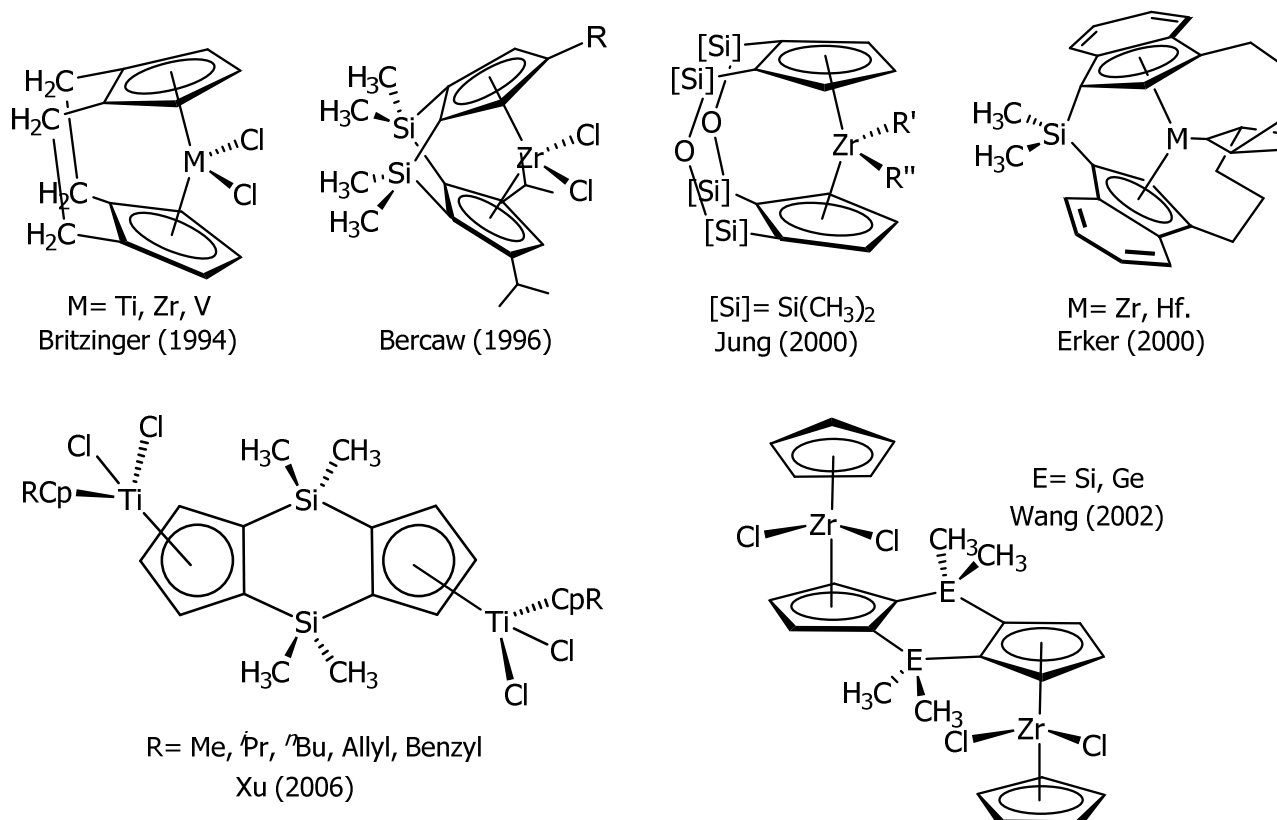
**Figura 4.** Ejemplos de complejos *ansa*-metaloceno.

Otro aspecto que es necesario evaluar para determinar la influencia del fragmento *ansa* en la actividad catalítica de un complejo son los sustituyentes del átomo puente. Estos sustituyentes afectan a la estabilidad del catalizador y a la acidez del centro metálico aunque resulta difícil establecer conclusiones al respecto.<sup>11c</sup>

La introducción de puentes con más de un átomo normalmente aumenta la actividad catalítica en la polimerización de etileno con respecto al metaloceno correspondiente. Sin embargo, para olefinas de mayor tamaño los complejos *ansa*, con puentes de 2 o más átomos, muestran bajas actividades o son inactivos debido a que la mayor longitud del puente trae asociado un aumento del ángulo  $\alpha$  y la disminución del hueco de coordinación (figura 3) si se compara con los *ansa*-metalocenos con un átomo puente.<sup>11c,17</sup>

Posteriores a los complejos *ansa*-metaloceno se han sintetizado y evaluado como catalizadores de  $\alpha$ -olefinas complejos *diansa*-metaloceno (figura 5). Estas estructuras son más rígidas y presentan los puentes en las posiciones 1 y 2 de los anillos Cp, la excepción a este comportamiento son los 1,3-*diansa*-metaloceno de zirconio y hafnio sintetizados por Erker y colaboradores (figura 5).<sup>18</sup> En los complejos *diansa* la presencia de dos puentes cortos hace que los huecos de coordinación sean mayores, aunque, esta gran apertura del ángulo  $\beta$  provoca que sean moléculas más inestables que sus similares *ansa*-metaloceno.

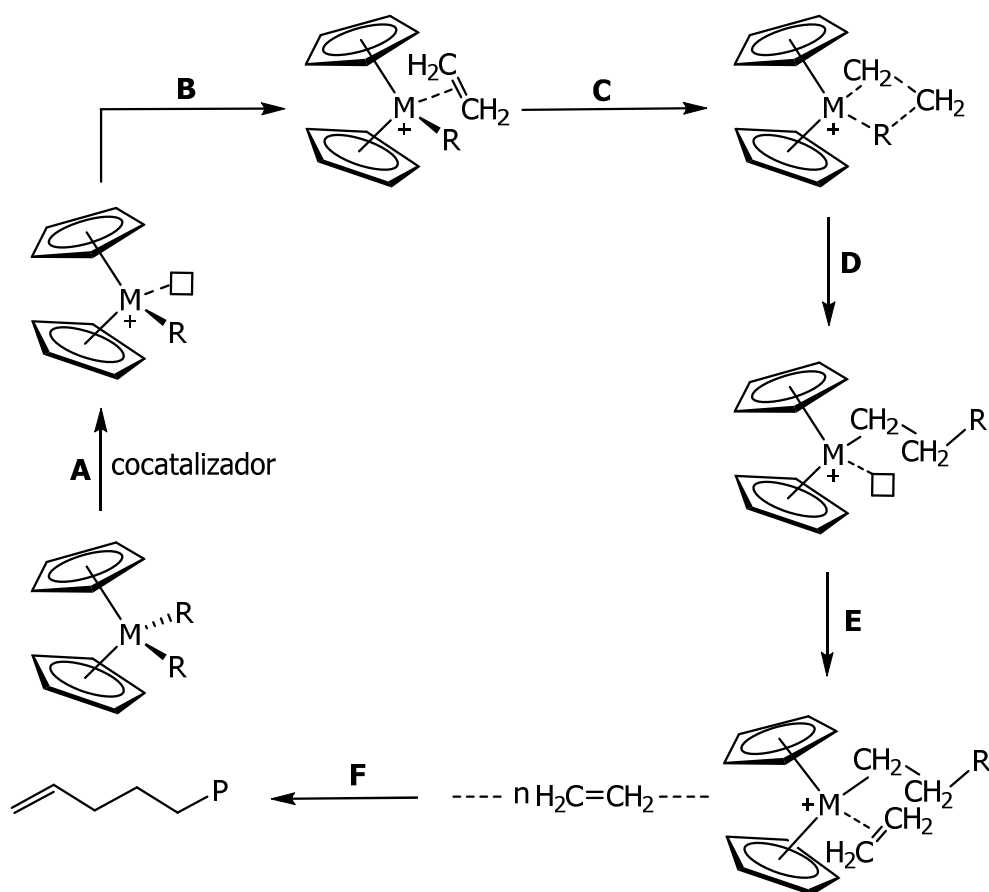
Esta menor estabilidad de los catalizadores *diansa*-metaloceno justifica los bajos valores de actividad catalítica en procesos de polimerización de  $\alpha$ -olefinas, no obstante, su capacidad de generar polímeros estereoregulares es lo que justifica que se sigan estudiando como catalizadores.<sup>11c</sup>



**Figura 5.** Complejos *diansa*-metaloceno.

### 2.1.2. Mecanismo de polimerización de $\alpha$ -olefinas.

El mecanismo a través del cual los complejos metaloceno polimerizan  $\alpha$ -olefinas ha sido ampliamente estudiado, se han propuesto varios, pero el más aceptado es el mecanismo de coordinación-inserción descrito por Cossee y Arlman (esquema 1).<sup>19</sup> Este mecanismo fue desarrollado inicialmente para los catalizadores ZN heterogéneos extendiéndose posteriormente su aplicación a los ZN homogéneos, el esquema general se muestra a continuación.



**Esquema 1.** Mecanismo Cossee-Arlman para catalizadores ZN (homogéneos).

El primer paso de este mecanismo es la creación de una vacante de coordinación en el centro metálico a partir de la reacción del precatizador con el cocatalizador adecuado (A). Para que la polimerización siga este mecanismo es imprescindible que la vacante creada se encuentre en una posición de coordinación vecina a un enlace M-R, así, puede darse la reacción de inserción de la olefina en el enlace M-R a partir de la cual crece la cadena. Los cocatalizadores más comúnmente empleados son derivados de alquilo de aluminio (MAO) o ácidos de Lewis como:  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  o  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ . Cuando el cocatalizador que se utiliza es el MAO, éste cumple varias funciones, limpia el medio de reacción, alquila las posiciones M-Cl del precatizador y crea la vacante de coordinación mediante la abstracción de uno de los grupos alquilo de la esfera de coordinación del metal. Aprovechando esta nueva vacante se coordina la olefina que se encuentra disuelta en el medio (B). En el siguiente paso (C) la olefina coordinada se inserta en el enlace metal-alquilo mediante un intermediario de cuatro centros quedando una nueva posición vacante en el sitio ocupado inicialmente por el grupo alquilo (D).

Seguidamente, esta nueva vacante es ocupada por otra molécula de monómero (**E**) comenzando de nuevo el ciclo catalítico. La repetición de los pasos **B-D** permite el crecimiento de la cadena polimérica en una etapa conocida como propagación. Finalmente, se produce la terminación del proceso, generalmente por eliminación  $\beta$  (etapa **F**), obteniéndose las cadenas de polímeros.

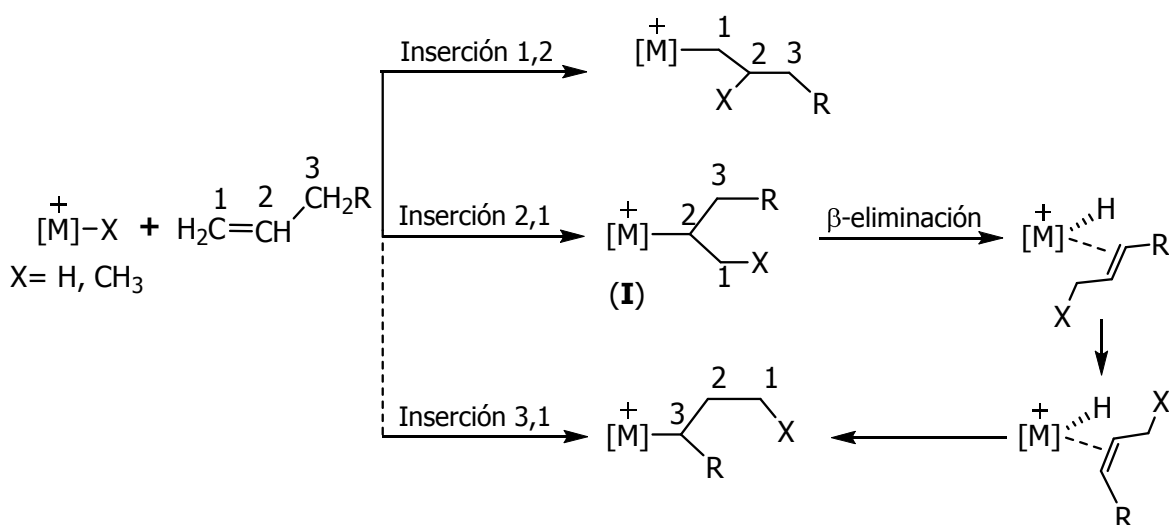
Los aspectos fundamentales de este mecanismo de polimerización en las etapas de inserción, propagación y terminación de cadena serán descritos con mayor detalle a continuación.

### **Inserción y Propagación.**

La reacción de inserción de la olefina es el paso donde se define la regioselectividad de un catalizador. Para una olefina del tipo  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  la inserción en un enlace M-R puede darse de tres maneras distintas:

- Inserción 1,2 o primaria.
- Inserción 2,1 o secundaria.
- Inserción 3,1.

En general, la incorporación de las  $\alpha$ -olefinas en catalizadores metalloceno es primaria (inserción 1, 2).<sup>20</sup> De esta manera el grupo metilénico es el que se aproxima al centro metálico minimizando las posibles repulsiones estéricas entre el grupo alquilo R del monómero y el catalizador (esquema 2).



**Esquema 2.** Regioselectividad de la inserción de  $\alpha$ -olefinas.



La inserción secundaria (2,1) es mucho más frecuente en sistemas no metalloceno, en este caso el grupo CH interno es el que se aproxima al metal por lo que se generan grupos alquilo ramificados similares a los mostrados en el esquema 2.<sup>20a</sup> La inserción 3,1 se da en el tercer carbono de la olefina en una reacción que consta de varias etapas. La olefina terminal sufre una isomerización producida tras una inserción 2,1 (especie **I**) y una eliminación  $\beta$  (esquema 2). La nueva olefina interna se inserta en el enlace M-H generando la inserción 3,1. Este tipo de inserción es característica en sistemas catalíticos lentos y poco frecuente para catalizadores del tipo metalloceno.<sup>20</sup>

El estudio de la regioselectividad en la inserción de la olefina se puede realizar mediante RMN. Cada una de las inserciones genera grupos terminales diferentes (esquema 2) que son fácilmente identificables en los espectros de RMN-  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Una explicación más detallada de cómo se realiza este estudio para la polimerización de propileno y 1-hexeno se incluye en el apartado de discusión de resultados de este capítulo.

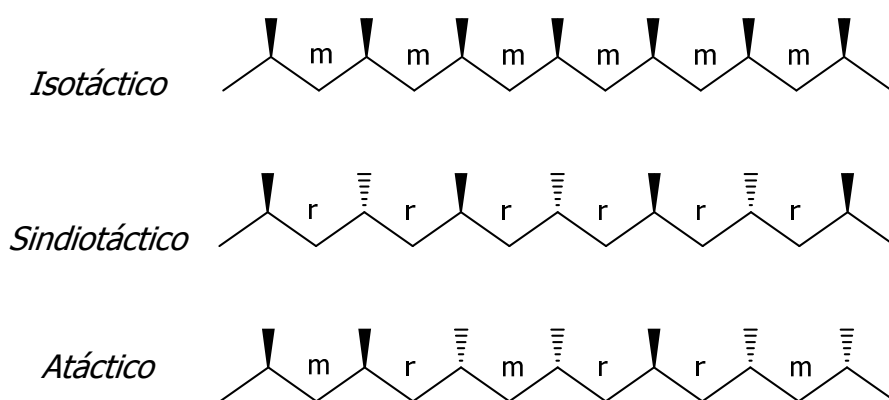
### **Selectividad de la inserción.**

Como hemos descrito los catalizadores tipo metalloceno se caracterizan por polimerizar insertando las moléculas de  $\alpha$ -olefinas a través de inserciones 1,2 (inserción primaria). En el caso de ocurrir una inserción 2,1 (inserción secundaria) el sistema catalítico lo corrige inmediatamente y continúa con su crecimiento de inserciones primarias. La unidad monomérica invertida, que aparece como consecuencia de la inserción 2,1, se considera un regioerror.<sup>20</sup> La cantidad y el tipo de estas unidades regioinvertidas dependerán del tipo de catalizador y de la temperatura de polimerización.<sup>20</sup>

El hecho de que la inserción de la  $\alpha$ -olefina siempre o casi siempre sea primaria y que la simetría del catalizador module la inserción de la olefina, acomodando al grupo R de manera que el impedimento estérico sea mínimo, genera diferentes tipos de estereoregularidades. Cada tipo de estereoregularidad se define a partir de la relación configuracional que se establece entre dos grupos R de monómeros continuos en la cadena. Cuando dos átomos de carbono terciarios consecutivos poseen una configuración absoluta opuesta se definen como racémico (**r**), mientras que si la configuración es idéntica se define como meso (**m**). La repetición de las configuraciones **r** o **m** en la cadena de polímero define la microestructura isotáctica, sindiotáctica o atáctica del material.

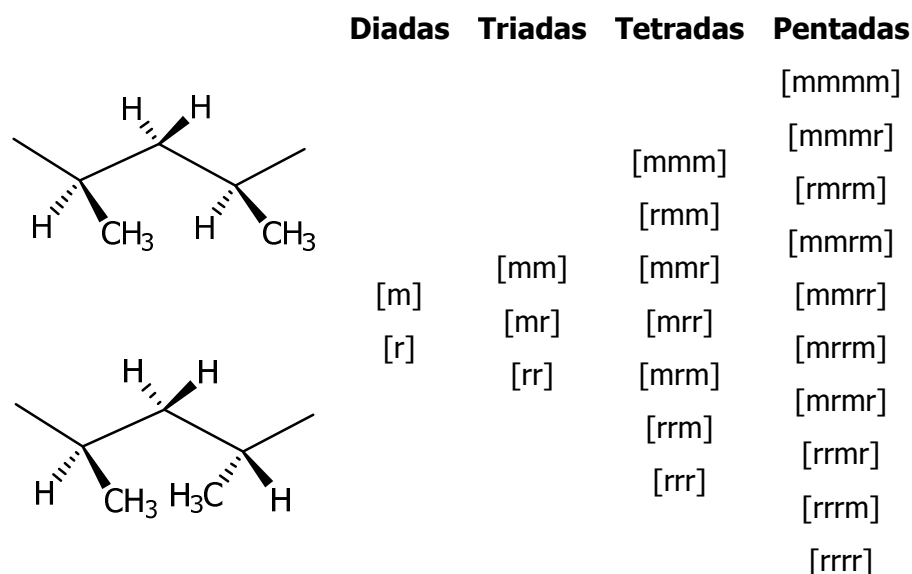
En los polímeros isotácticos la configuración de los átomos de carbono de la cadena polimérica es idéntica y son producidos por catalizadores de simetría  $\text{C}_2$  o  $\text{C}_1$ .<sup>15f,15h</sup> En

materiales sindiotácticos la configuración de los sustituyentes es opuesta, es decir, el grupo R adyacente al doble enlace se orienta a ambos lados de la cadena de polímero alternando sus configuraciones. Los catalizadores más adecuados para la preparación de polímeros sindiotácticos son los que poseen simetría  $C_s$ .<sup>11d</sup> Por último, los polímeros atácticos se obtienen cuando se emplean catalizadores de simetría  $C_{2v}$ . En estos complejos todas las posiciones de coordinación son equivalentes por lo que la olefina no tiene preferencia por ninguna posición y la orientación de los sustituyentes R a lo largo de la cadena es aleatoria.<sup>15e,15g</sup> Las proyecciones de Fischer de estas tres configuraciones se muestran en la figura 6.

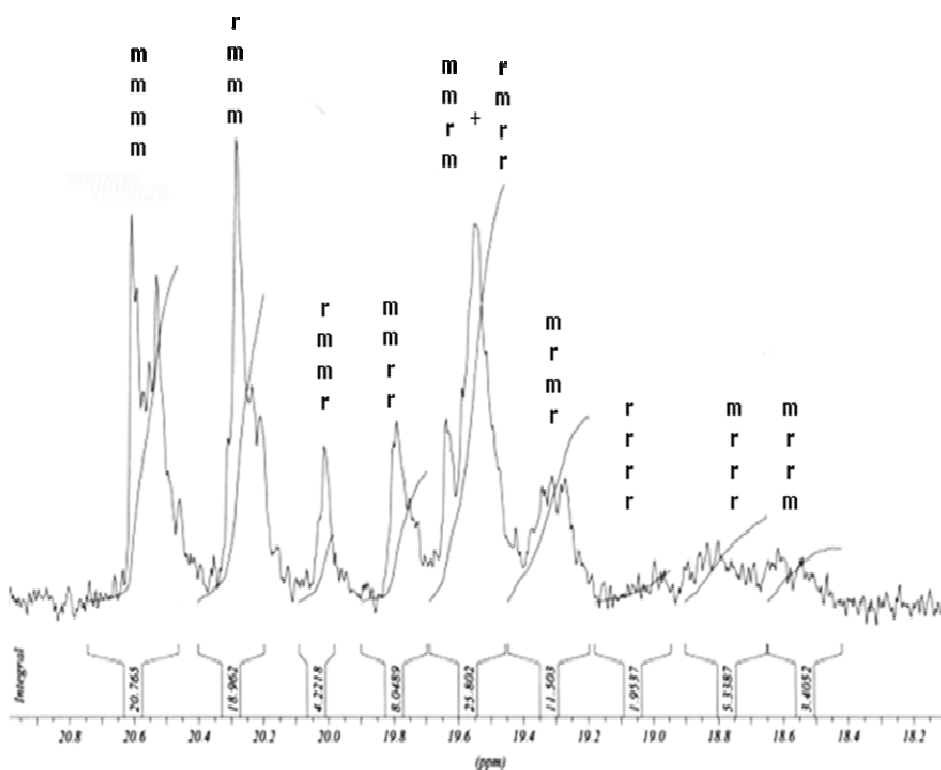


**Figura 6.** Proyecciones de Fischer según la estereoregularidad del polímero.

En general, la forma más fácil y efectiva de determinar el grado de tacticidad de las poliolefinas es a partir de las integrales de las diadas, triadas o incluso pentadas que aparecen en sus espectros de  $^{13}C$ . Tomemos por ejemplo el PP, en el espectro de este polímero se identifican claramente 9 señales que se corresponden a 10 entornos electrónicos distintos (10 pentadas) para los grupos metilo unidos a la cadena principal (figura 7 y 8).



**Figura 7.** Configuraciones de las posibles pentadas para el PP.



**Figura 8.** Pentadas del PP determinadas mediante RMN- $^{13}\text{C}$ .

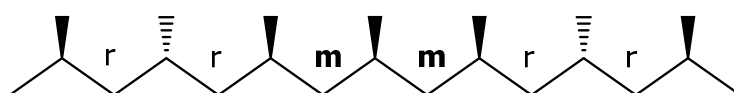
El grado de isotacticidad para el polipropileno queda definido como la relación entre la integral de la pentada [mmmm] y la suma de las integrales de todas las pentadas. De manera análoga, si lo que queremos determinar es el grado de sindiotacticidad, este queda definido por la relación entre la integral de la pentada [rrrr] y la suma total de las integrales. El grado de tacticidad va a definir las propiedades físicas y mecánicas del

material.<sup>7,21</sup> Por ejemplo, el PP atáctico es un material de aspecto ceroso o un aceite que se emplea mayormente en cosméticos, el isotáctico es semicristalino, duro, de alto punto de fusión y gran resistencia a la deformación presentando una amplia gama de usos, ya sea como láminas o fibras, mientras que en el caso del PP sindiotáctico la dureza es mayor pero su punto de fusión es más bajo y es más soluble en éteres e hidrocarburos lo que limita sus aplicaciones.

### 🌈 **Control de sitio versus control de final de cadena.**

Durante el proceso de polimerización el crecimiento de la cadena polimérica, etapa de propagación, es controlado según dos mecanismos; el de control de sitio (control del sitio enantiomórfico o catalítico) o el de final de cadena.

En el primero la estructura del sitio catalítico es la que determina la manera en que la molécula de monómero se inserta en el enlace M-R y los errores en la inserción del monómero conducen a una única unidad monomérica que se inserta de manera distinta. Así, si el sitio catalítico establece un crecimiento sindiotáctico todas las configuraciones serán r. En caso de que ocurra un error en la inserción de la olefina el sitio catalítico se recupera inmediatamente y continua con su crecimiento sindiotáctico (figura 9). La presencia de dos diadas m consecutivas en la microestructura de un polímero sindiotáctico confirman este tipo de error y se utilizan como señal de identidad del mecanismo de control de sitio enantiomórfico.



**Figura 9.** Error aislado durante una polimerización sindiotáctica con control de sitio activo.

Sin embargo, si el mecanismo que controla la polimerización es el mecanismo de final de cadena la orientación del monómero que se inserta es alterna a la escogida por la última unidad incorporada a la cadena que crece. Por tanto, si ocurre un error en la inserción de la olefina el crecimiento sindiotáctico se recupera, observándose en el espectro de  $^{13}\text{C}$  un polímero con una única diada distinta (figura 10).



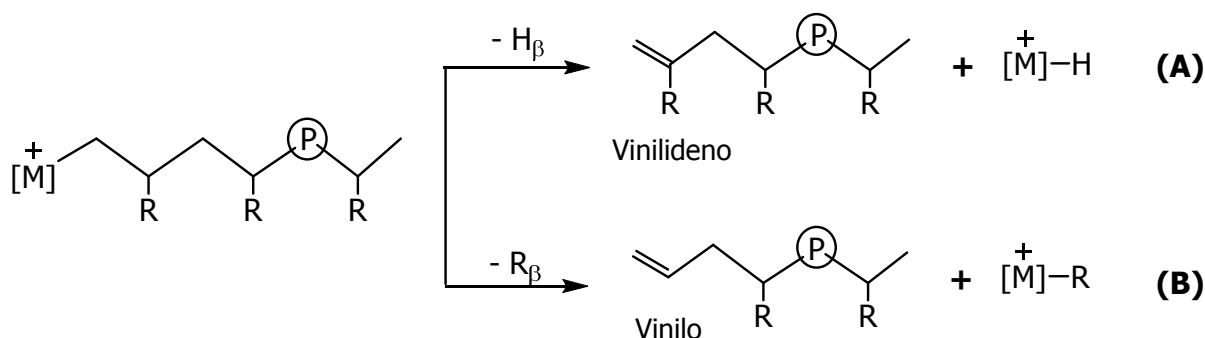
**Figura 10.** Error aislado durante una polimerización sindiotáctica con control de final de cadena.

El mayor problema a la hora de diseñar catalizadores estereoselectivos es que ambos mecanismos no son independientes.<sup>22</sup> El mecanismo de control de sitio no puede existir como único ya que al insertarse en el centro metálico la primera unidad monomérica se genera un final de cadena quiral. Por tanto, en un sistema controlado por el mecanismo de sitio catalítico siempre habrá algo de influencia del mecanismo de final de cadena en la microestructura del polímero.<sup>11d,23</sup> La mayor estereoselectividad se logra en sistemas donde ambos mecanismos se refuercen entre sí.

### 🚦 **Transferencia o terminación de cadena.**

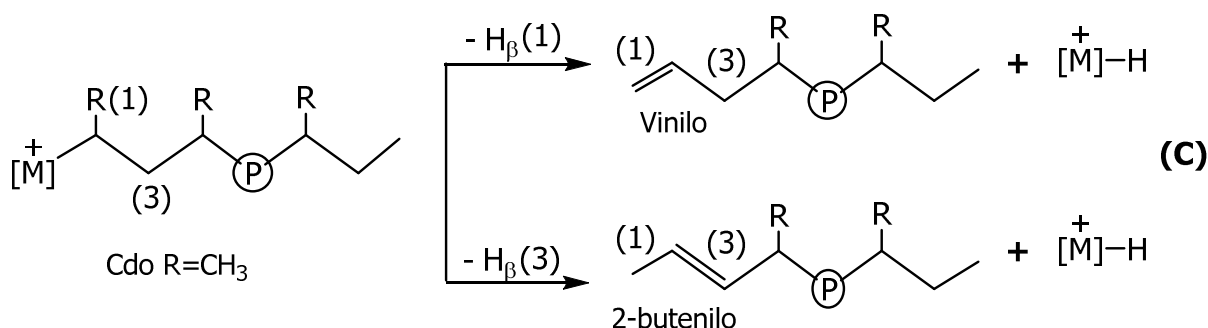
Conocer las reacciones de transferencia o de terminación de cadena de un sistema catalítico es vital para controlar el peso molecular y la polidispersidad de los polímeros. La relación entre las velocidades de propagación de la cadena y terminación del proceso determina la longitud de las cadenas y por tanto el peso molecular en cada caso.

Para los catalizadores metalloceno la terminación del proceso de polimerización se da a través de distintas reacciones y dependiendo de la inserción primaria o secundaria del monómero se obtendrán distintos terminales. Tras una inserción primaria la reacción terminación puede darse por eliminación de hidrógeno  $\beta$  (**A**) o eliminación del grupo Me en posición  $\beta$  (**B**) dando lugar a grupos terminales vinilideno<sup>24</sup> o vinílicos<sup>25</sup> respectivamente (esquema 3).



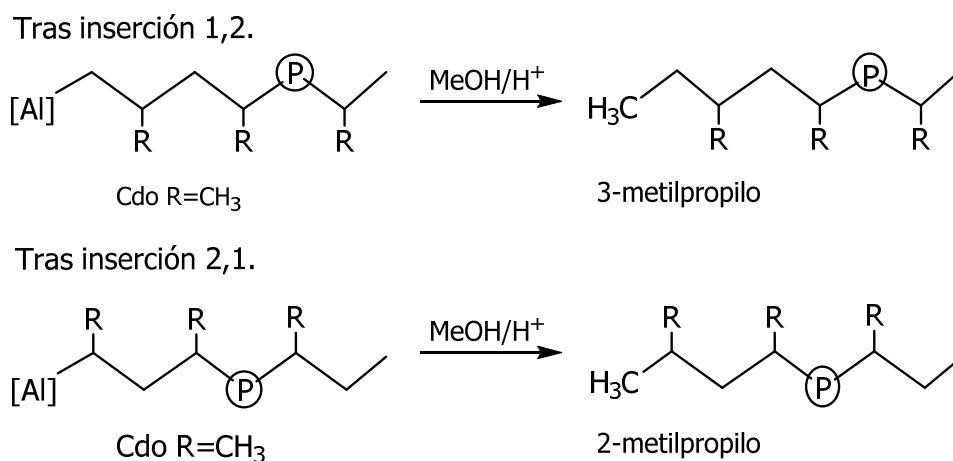
**Esquema 3.** Reacciones de terminación de cadenas para sistemas metalloceno/MAO tras una inserción primaria.

Cuando la inserción del monómero es secundaria la terminación del proceso transcurre a través de una eliminación de hidrógeno  $\beta$  dando como resultado la formación de grupos vinílicos o 2-butenílicos (**C**) (esquema 4).<sup>24-25,26</sup>



**Esquema 4.** Eliminación de hidrógeno  $\beta$  para sistemas metaloceno/MAO tras una inserción secundaria.

Por último, otra posible reacción de terminación para los sistemas catalíticos metaloceno/MAO es la transferencia de la cadena de polímero al átomo de aluminio del cocatalizador. Esta reacción de terminación, tras la hidrólisis con que normalmente se detiene la polimerización, da lugar a un grupo terminal saturado como en el esquema 5.<sup>25b,27</sup>



**Esquema 5.** Reacción de terminación por transferencia de cadena al átomo de Al del cocatalizador para sistemas metaloceno/MAO.

La temperatura de reacción, el cocatalizador, la naturaleza del catalizador y su concentración en el medio determinarán la reacción de terminación predominante.<sup>8,24-25,26-</sup>

<sup>28</sup> Cada una de estas reacciones de terminación genera grupos terminales diferentes (esquema 3-5) por lo que es posible establecer la reacción de terminación para cada

sistema catalítico mediante el análisis de grupos terminales en los espectros de RMN-  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del polímero correspondiente.

### 2.1.3. Procesos de oligomerización.

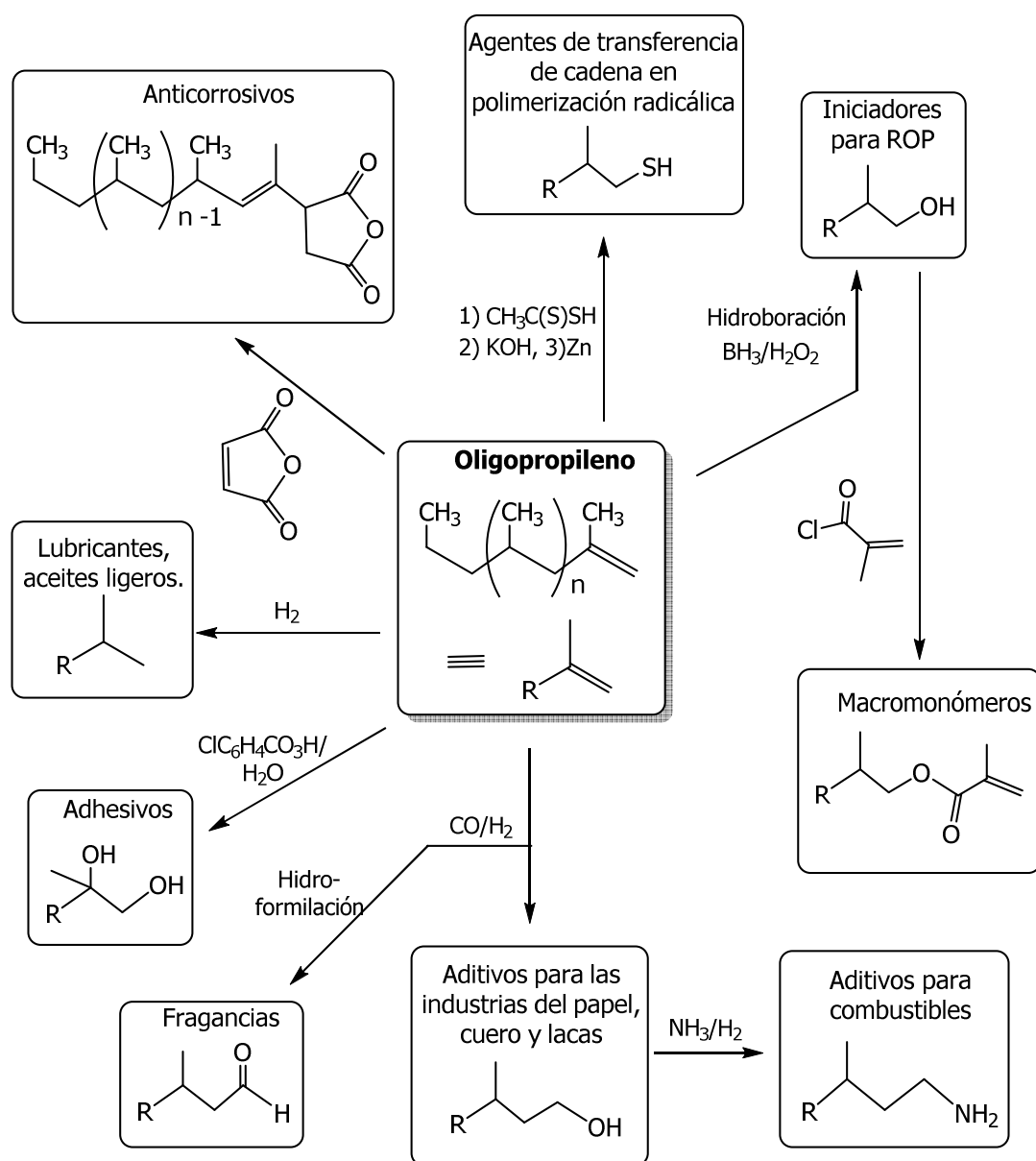
La diferencia fundamental entre los polímeros y oligómeros es la cantidad de unidades monoméricas ( $n$ )<sup>29</sup> por cadena, siendo considerados oligómeros los que poseen entre 2 y 100 unidades mientras que para los polímeros puede alcanzar valores de  $n$  múltiplos de  $1 \times 10^6$ . En los inicios de la catálisis homogénea los oligómeros fueron considerados productos laterales que eran sistemáticamente separados de los productos de reacción y desechados por su bajo peso molecular.<sup>12,13b,30</sup> Sin embargo, en las últimas décadas, el interés en los procesos de oligomerización de  $\alpha$ -olefinas ha ido creciendo como consecuencia del empleo de oligómeros como intermedios de reacción en la síntesis de productos de alto valor añadido.<sup>29,31</sup> Un ejemplo de esto es la producción de oligómeros lineales de etileno ( $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ ) como un paso intermedio en el proceso SHOP (Shell- higher-olefin- process).<sup>32</sup>

Existen numerosos ejemplos de metallocenos capaces de catalizar la oligomerización de etileno, la co-oligomerización de etileno/ $\alpha$ -olefinas y la dimerización de  $\alpha$ -olefinas mayores como: 1-buteno, 1-penteno y 1-hexeno.<sup>33</sup> En particular, los zirconocenos han demostrado ser capaces de producir oligómeros de distintas  $\alpha$ -olefinas en presencia del cocatalizador adecuado.<sup>34</sup> En la tabla 1 se muestran algunos ejemplos de zirconocenos capaces de oligomerizar propileno y las conclusiones más importantes de los estudios realizados.

**Tabla 1.** Zirconocenos activos en la oligomerización de propileno.

Catalizador	Conclusiones más importantes de los estudios realizados.	Ref
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	Sistema más empleado	34b,35
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$		36
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2/\text{EAO}$ o $\text{AlEt}_3$	Producen trímeros cíclicos	37
$(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{-}n\text{Me}_n)\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ; $n=1\text{-}5$	Estudio de la influencia de los sustituyentes metilo en la actividad catalítica	36a,38
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{ZrMe}(\eta^1\text{-CB}_{11}\text{H}_{12})$	No es necesario el empleo de cocatalizador	39
$(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{-}n\text{Bu}_n)\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ; $n=1\text{-}3$ $(\text{C}_5\text{H}_5\text{-}n\text{Bu}_n)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ; $n=1\text{-}2$	Estudio de la influencia de los sustituyentes <i>tert</i> -butilo en la actividad catalítica	34b,38 b,40
$(\text{C}_5\text{H}_2\text{Ph}_2\text{R})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Pr}, \text{Ph}, \text{ciclohexilo}.$		41

El mecanismo de reacción de la oligomerización es el mecanismo Cossee Arlman, descrito anteriormente para la polimerización de  $\alpha$ -olefinas, en estos procesos el aumento de la velocidad de la reacción de terminación con respecto a la velocidad de propagación de la cadena es lo que causa el menor tamaño del polímero que se obtiene.<sup>30,34b,42</sup> La reacción de terminación más frecuente en un proceso de oligomerización de  $\alpha$ -olefinas es la eliminación de hidrógeno  $\beta$  siendo el grupo vinilideno el terminal más común. En casos especiales se observan otros grupos terminales insaturados<sup>15a,24-26,30,34e</sup> como el grupo vinilo o 2-butenilo (esquema 4). La existencia de dobles enlaces terminales en las cadenas de oligómeros es altamente deseable debido a que estos enlaces constituyen puntos reactivos que permiten funcionalizarlos mediante reacciones simples (esquema 6).<sup>30</sup>



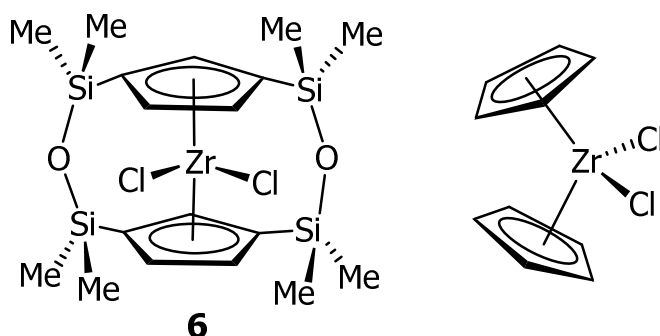
**Esquema 6.** Procesos de funcionalización de oligómeros a través del grupo vinilideno.<sup>30</sup>



Tradicionalmente una manera de forzar los procesos de oligomerización ha sido la inyección de  $H_2$  al sistema de polimerización. El hidrógeno provoca la terminación por hidrogenólisis del enlace M-R (R= oligómero) obteniéndose cadenas más cortas. El inconveniente de este método es que se generan oligómeros saturados lo que limita su funcionalización y por tanto sus aplicaciones.<sup>30,34e</sup> Actualmente el empleo de los oligómeros como intermediarios en la producción de fragancias, aditivos para combustibles, potenciadores de octanaje, agentes de transferencia en polimerizaciones radicálicas y otros procesos (esquema 6) ha despertado el interés por los complejos metalloceno capaces de producir oligómeros de tamaño controlado y con grupos terminales del tipo vinilideno.<sup>29-30,42-43</sup>

## 2.2. *Discusión de resultados.*

En este apartado ampliaremos el estudio del complejo *diansa*-metalloceno [ $\{(\eta^5-C_5H_3)_2-\mu,\mu-1,3-(Me_2SiOSiMe_2)_2\}ZrCl_2$ ] (**6**) en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas, recordemos que en las pruebas preliminares del capítulo 1 este derivado fue el mejor catalizador en la polimerización de etileno. Los monómeros empleados han sido etileno, propileno y 1-hexeno, estudiando la actividad catalítica del complejo **6** en distintas condiciones y la microestructura de los polímeros que se generan en todos los casos. El complejo bis(ciclopentadienil)dicloro de zirconio (IV) ( $Cp_2ZrCl_2$ , figura 11) ha sido incluido para establecer comparaciones entre su comportamiento catalítico y el de nuestro complejo **6** en las mismas condiciones experimentales. El  $Cp_2ZrCl_2$  se utiliza comúnmente como catalizador de referencia en procesos de polimerización de  $\alpha$ -olefinas. En el capítulo 1 demostramos que las esferas de coordinación de ambos metallocenos,  $Cp_2ZrCl_2$  y **6**, son geométricamente muy similares por lo que las diferencias que se encuentren en sus comportamientos catalíticos serán producto de la influencia de los puentes siloxo en las posiciones 1 y 3 del anillo Cp del catalizador **6**.



**Figura 11.** Catalizadores empleados en los estudios de polimerización de  $\alpha$ -olefinas.

### 2.2.1. Etileno.

El primer monómero empleado en los estudios del complejo *diansa* **6** como catalizador fue el etileno. Las condiciones experimentales descritas en la bibliografía para la polimerización de etileno son muy diversas aunque el empleo de tolueno, 1 atm de presión de monómero y una cantidad de catalizador del orden de  $1 \times 10^{-5}$  mol son las más frecuentes y las empleadas en nuestro estudio.

Los primeros ensayos realizados con el complejo **6** estaban encaminados a determinar la mejor relación Zr/MAO para la polimerización de etileno. Las relaciones de Zr/MAO estudiadas están en el rango de 500 a 1500 equivalentes de MAO y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** Influencia de la cantidad de cocatalizador (MAO) en la actividad catalítica del compuesto **6**.

Ensayo <sup>a</sup>	n (Zr/MAO)	m(PE) (g)	Actividad <sup>b</sup>
1	1/500	1.96	196
2	1/1000	2.20	220
3	1/1500	2.17	217

a) Las pruebas se realizaron con 50 mL de tolueno,  $[Zr] = 1 \times 10^{-5}$  mol,  $T = 25$  °C,  $t = 1$  h,  $p(\text{etileno}) = 1$  atm, b) Actividad = kg de PE/n(Zr) P(E) t.

Los valores de actividad catalítica y la masa de PE que se aísla para las tres relaciones Zr/MAO son muy similares, por lo que dentro de este rango el comportamiento catalítico de **6** no depende de la cantidad de cocatalizador empleada. Para nuestro estudio fijamos la relación de Zr/MAO en 1/1000 por ser la relación estándar utilizada en numerosos trabajos.

Una vez fijada la relación Zr/MAO se realizó un estudio comparativo entre el catalizador de referencia  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  y el complejo **6** (tabla 3), los polímeros obtenidos fueron estudiados por DSC y GPC. Hemos comparado sus actividades catalíticas y las microestructuras de los PE generados por cada uno.

**Tabla 3.** Resultados en la polimerización de Etileno con los complejos **6** y  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

Ensayo <sup>a</sup>	Catalizador	m(PE) (g)	Actividad <sup>b</sup>	T <sub>m</sub> (°C) <sup>c</sup>	M <sub>n</sub> <sup>d</sup>	PDI <sup>d,e</sup>
1	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	2.30	230	139.3	369753	1.39
2	<b>6</b>	2.20	220	140.7	214281	1.83

a) Las pruebas se realizaron con 50 mL de tolueno,  $[\text{Zr}] = 1 \times 10^{-5}$  mol,  $[\text{Zr}]/\text{MAO} = 1/1000$ , T= 25 °C, t=1 h, p(etileno)= 1 atm, b) Actividad= kg de PE/n(Zr) P(E) t, c) Temperatura de fusión determinada por DSC, d) Determinada por GPC, e) PDI= Mw/Mn.

Los altos valores de actividad de ambos catalizadores, 230 y 220 kg de PE/n(Zr) P(E) t para  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  y **6** respectivamente, permiten clasificarlos como catalizadores activos en la polimerización de etileno según los datos descritos en la bibliografía.<sup>15d,37,44</sup> Los valores de las temperaturas de fusión y de Mn de los PE indican que ambos complejos producen polietileno lineal de alta densidad (HLPE), sin embargo, las cadenas de PE que produce el catalizador **6** son más cortas que las obtenidas con el patrón  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

El menor tamaño de las cadenas de PE obtenidas con el complejo **6** a pesar de tener una esfera de coordinación similar a la del patrón  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  puede justificarse por la presencia de los puentes siloxo en el complejo *diansa*. Estos puentes en las posiciones 1 y 3 de los anillos Cp establecen un menor volumen libre alrededor del zirconio aunque la geometría del complejo **6** sea similar a la del catalizador  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ . El entorno del derivado **6** limita el movimiento de las cadenas de PE a ambos lados del centro metálico lo que puede provocar interacciones de repulsión entre los puentes y la cadena de PE forzando la reacción de terminación y generar cadenas más cortas.

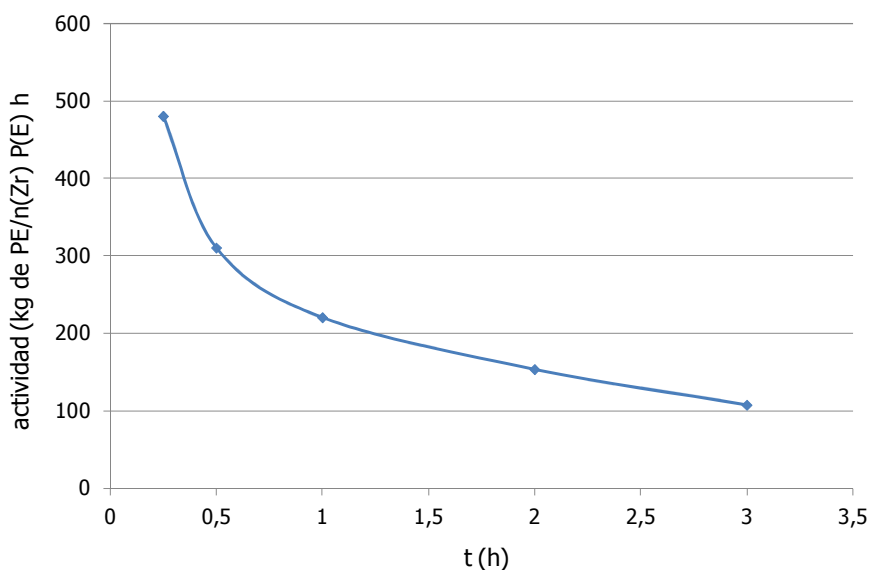
*El tiempo de reacción* es uno de los factores que más afecta a la productividad de los catalizadores en cualquier proceso catalítico. Un estudio de la actividad catalítica en el tiempo permite conocer el tiempo de vida del catalizador, su estabilidad y la influencia de distintos factores en su desempeño catalítico. Generalmente, a tiempos largos de reacción se observan problemas de difusión del monómero o procesos de desactivación de las especies activas, lo que justifica la disminución de la actividad de un catalizador. Los valores de actividad del complejo **6** obtenidos a distintos tiempos de reacción se muestran en la tabla 4.

**Tabla 4.** Resultados de la polimerización de etileno con el complejo **6** en función del tiempo.

Ensayo <sup>a</sup>	t(h)	m(PE) (g)	Actividad <sup>b</sup>	T <sub>m</sub> (°C) <sup>c</sup>
4	0.25	1.20	480	138.8
5	0.50	1.55	310	135.8
2	1	2.20	220	140.7
7	2	3.05	153	140.9
8	3	3.21	107	143.3

a) Las pruebas se realizaron con 50 mL de tolueno,  $[Zr] = 1 \times 10^{-3}$  mol,  $[Zr]/MAO = 1/1000$ ,  $T = 25$  °C,  $p(\text{etileno}) = 1$  atm, b) Actividad = kg de PE/n(Zr) P(E) t, c) Temperatura de fusión determinada por DSC.

Los valores de actividad encontrados para el catalizador **6** están en el rango de 107 a 480 kg de PE/mol P(E) h dependiendo del tiempo de polimerización, lo que se corresponde con un sistema muy activo ( $100 \leq \text{actividad} \leq 1000$  kg de PE/n(Zr) P(E) t) durante todo el rango de tiempo estudiado. Los datos de la tabla 4 se representan en la figura 12 observándose la disminución de la actividad aunque la masa de PE aumenta en todos los casos.



**Figura 12.** Actividad catalítica del complejo **6** en función del tiempo.

Esta disminución de la actividad catalítica es característica en sistemas activos y para tiempos largos de reacción. En estos casos, se crea sobre el sitio activo una capa de polímero que impide la entrada del etileno al centro metálico provocando la disminución de la actividad en el tiempo. Otros factores que influyen son el aumento la viscosidad de la disolución y la disminución de la solubilidad del monómero, en este caso, el etileno.

A pesar de la disminución de la actividad catalítica en el tiempo se observa que la masa de PE aislado aumenta (tabla 4) confirmándose la gran estabilidad del sistema **6**/MAO en estas condiciones, manteniéndose activo durante largos períodos de tiempo y con una actividad razonablemente alta después de tratamientos prolongados.

Las *variaciones en la temperatura* de trabajo pueden causar grandes cambios en la actividad catalítica y la estructura de los polímeros que se obtienen a partir de un catalizador. En general, un aumento de la temperatura provoca un aumento de la actividad catalítica aunque simultáneamente se favorecen los procesos terminación. Por tanto, los mejores valores de actividad catalítica se obtendrán a altas temperaturas pero los polímeros que se aíslan en esas condiciones serán de menor peso molecular. En la tabla 5 se presenta un estudio de la actividad catalítica del complejo **6** en función de la temperatura.

**Tabla 5.** Actividad catalítica del derivado **6** en función de la temperatura.

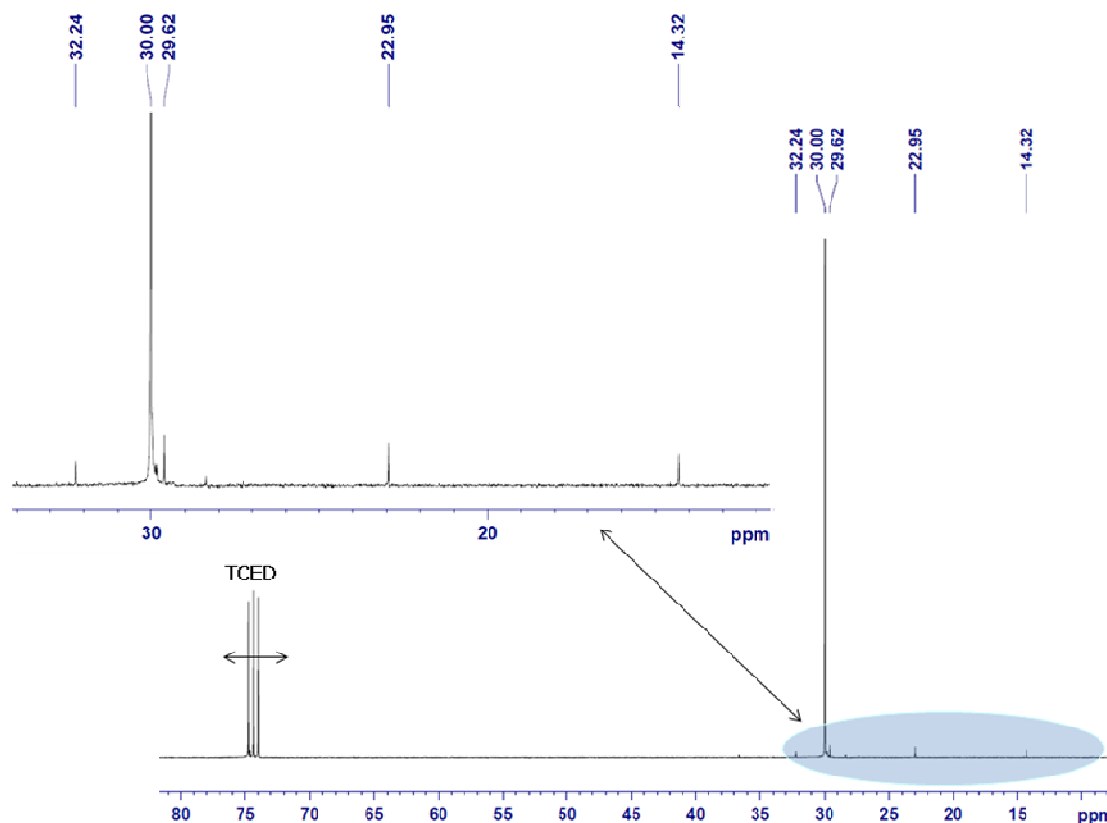
Ensayo <sup>a</sup>	T (°C)	m(PE) (g)	Actividad <sup>b</sup>	Tm (°C) <sup>c</sup>	Mn <sup>d</sup>	PDI <sup>d,e</sup>
3	25	2.20	220	140.7	214281	1.83
9	50	3.47	347	133.6	96463	2.20
10	70	2.95	295	131.5	12975	2.10
11	90	2.61	261	124.2	2787	2.19

a) Las pruebas se realizaron con 50 mL de tolueno,  $[Zr] = 1 \times 10^{-5}$  mol,  $[Zr]/MAO = 1/1000$ ,  $t = 1$  h,  $p(\text{etileno}) = 1$  atm, b) Actividad = kg de PE/n(Zr) P(E) t, c) Temperatura de fusión determinada por DSC, d) Determinada por GPC. e) PDI =  $M_w/M_n$ .

El comportamiento catalítico del complejo **6** coincide con los criterios generales, observándose que la actividad catalítica aumenta a medida que incrementa la temperatura de trabajo (tabla 5), siendo máxima a los 50 °C (ensayo 9). Del mismo modo, se observa que los pesos moleculares disminuyen a medida que se aumenta la temperatura llegando a ser muy bajos para el PE ensayo 11. Los valores de la Tm (tabla 5) para los ensayos realizados a 25 °C (ensayo 3), a 50 °C (ensayo 9) y a 70 °C (ensayo 10) indican que el PE obtenido es lineal de alta densidad (HDPE).<sup>45</sup> Sin embargo, los valores de Mn y Tm para el ensayo 11 (90 °C) demuestran que el catalizador **6** es capaz de oligomerizar etileno a altas temperaturas. El PE que se obtiene a los 90 °C es de baja densidad<sup>45</sup> (Tm = 124 °C) y como promedio sus cadenas solo tienen 100 unidades monoméricas (Mn = 2787 Da).

Para confirmar que la *microestructura del PE* generado por **6** es la misma en todo el rango de temperatura estudiado analizamos RMN-<sup>13</sup>C los polímeros de los ensayos 3, 9-11. Los espectros fueron registrados a 100 °C y se utilizó 1,1,2,2-tetracloroetano deuterado como

disolvente debido a la insolubilidad de estos polímeros. Todos los espectros de  $^{13}\text{C}$  muestran el mismo conjunto de señales (figura 13, ensayo 11) donde la más intensa y que aparece a 30 ppm corresponde a los grupos  $\text{CH}_2$  de la cadena y las de menor intensidad y localizadas alrededor de 14; 23; 29.5 y 32 ppm se corresponden a grupos  $n$ -butilo terminales<sup>46</sup> descartándose variaciones de la microestructura del PE debido al aumento de la temperatura de polimerización.



**Figura 13.** RMN- $^{13}\text{C}$  para el PE del ensayo 11.

Los grupos terminales saturados  $n$ -butilo indican que la reacción de terminación que sigue el sistema catalítico **6**/MAO es la transferencia de la cadena al cocatalizador (ver esquema 3). Durante el proceso la cadena de PE es transferida al átomo de aluminio del MAO generando un enlace Al-R, donde R es la cadena polimérica. Finalmente este enlace Al-R se hidroliza cuando se detiene la polimerización con MeOH acidificado generando los terminales saturados similares a los identificados en los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  de los PE correspondientes a los ensayos 3, 9-11. La ausencia de señales que se correspondan con enlaces insaturados elimina la posibilidad de que existan otras reacciones de terminación como la eliminación  $\beta$  de hidrógeno.

### 2.2.2. Propileno.

Teniendo en cuenta los altos valores de actividad catalítica para el complejo **6** en la polimerización de etileno y los bajos pesos moleculares obtenidos a altas temperaturas nos propusimos evaluar la actividad de este complejo en la polimerización de propileno. Las pruebas se realizaron empleando una mayor presión de monómero y un mayor tiempo de reacción ya que generalmente la actividad catalítica de los catalizadores disminuye al cambiar el etileno por propileno o  $\alpha$ -olefinas mayores.

Los *valores de actividad catalítica* en la polimerización de propileno para los complejos **6** y  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , así como las propiedades del PP aislado, se muestran en la tabla 6. Además, se presenta el estudio de la actividad catalítica del complejo **6** en función de la temperatura y los resultados de los Maldi-TOF realizados a los polímeros.

**Tabla 6.** Resultados en la polimerización de propileno con los complejos **6** y  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

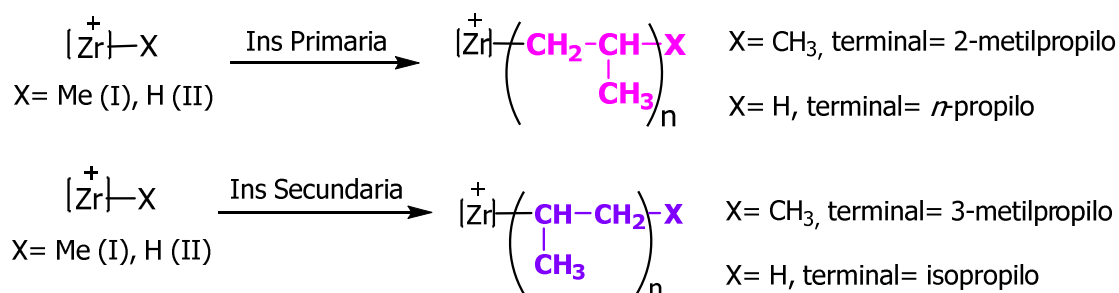
Ensayo <sup>a</sup>	Complejo	T (°C)	m (PP) (g)	Actividad <sup>b</sup>	Mn <sup>c</sup>	PDI <sup>c,d</sup>
12	<b>6</b>	25	8.57	85.7	656	1.07
13	<b>6</b>	50	4.28	42.8	628	1.03
14	<b>6</b>	70	nd	nd	nd	nd
15	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	25	87.80	878.0	nd	nd

a) Las pruebas se realizaron con 200 mL de tolueno,  $[\text{Zr}] = 4 \times 10^{-5}$  mol,  $[\text{Zr}]/\text{MAO} = 1/1000$ ,  $t = 2$  h,  $p(\text{propileno}) = 5$  atm, b) Actividad = kg de PP/n(Zr) P(P) t, c) Determinada por Maldi-TOF, d)  $\text{PDI} = \text{Mw}/\text{Mn}$ .

La mayor diferencia en el comportamiento catalítico de los complejos **6** y el  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  en la polimerización de propileno está en los valores de actividad catalítica, siendo menor la de nuestro catalizador en un orden de magnitud. En cuanto al peso molecular, en ambas polimerizaciones, se obtienen aceites como productos finales lo que indica que el PP aislado es de bajo peso molecular.

El mecanismo de oligomerización del complejo **6** puede ser estudiado a partir del análisis de los grupos terminales de los oligómeros. Teniendo en cuenta las reacciones de inserción, propagación y terminación descritas en los antecedentes bibliográficos hemos diseñado los posibles oligómeros que se pueden formar en el proceso de polimerización de propileno (esquema 7-9). Posteriormente identificaremos los terminales de nuestros oligómeros mediante un análisis de RMN- $^{13}\text{C}$  y de ahí el mecanismo que sigue el complejo **6** en este proceso catalítico.

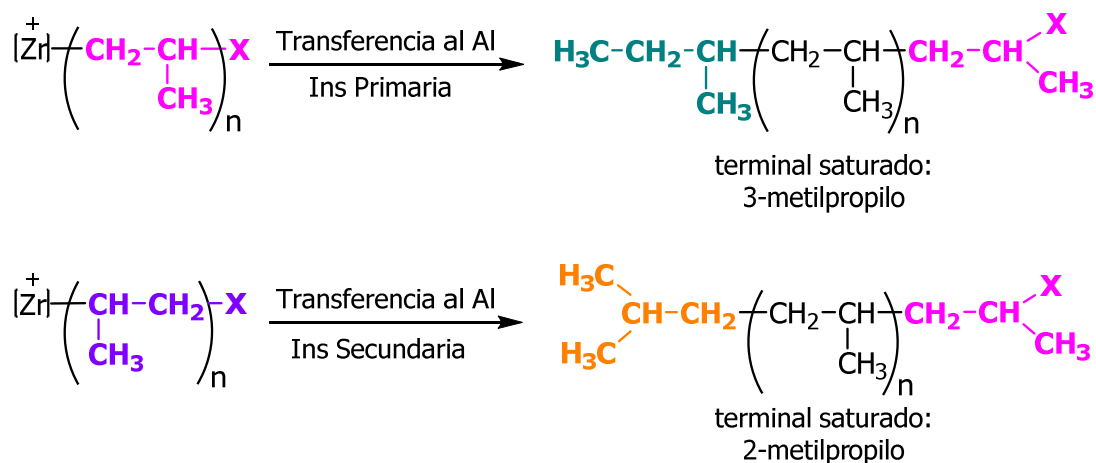
Como especies activas en el proceso de polimerización de propileno hemos considerado dos especies catiónicas derivadas del complejo **6** (esquema 7). En la primera, el zirconio está enlazado a un grupo Me que proviene del MAO (reacción de alquilación inicial) (I), mientras que la segunda especie activa se corresponde con el complejo hidruro (II) que se obtiene de la eliminación  $\beta$  de la primera cadena de PP que crece sobre el enlace Zr-Me inicial.



**Esquema 7.** Posibles reacciones de inserción y propagación para el complejo **6** en la polimerización de propileno.

Para la etapa de propagación consideramos la inserción primaria (1,2) y la secundaria (2,1), la primera por ser la más habitual para sistemas metaloceno y la secundaria por constituir el regioerror más frecuente en la inserción de la olefina en un catalizador metaloceno<sup>20</sup> (esquema 7).

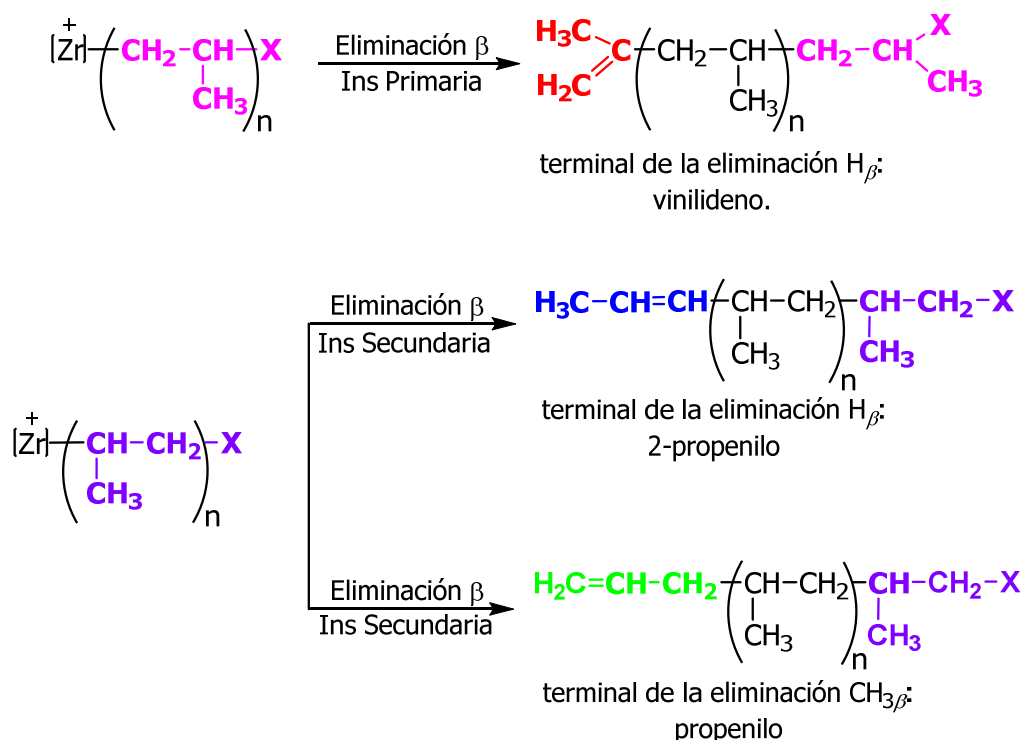
Como posibles reacciones de terminación se han propuesto dos tipos, la primera sería la transferencia de cadena al cocatalizador (esquema 8), observada para el sistema **6**/MAO en la polimerización de etileno. Los grupos terminales que se deberán observar en estos oligómeros serán el 3-metilpropilo ó el 2-metilpropilo (esquema 8).



**Esquema 8.** Posibles reacciones de eliminación  $\beta$  en la polimerización de propileno catalizada por el complejo **6**.

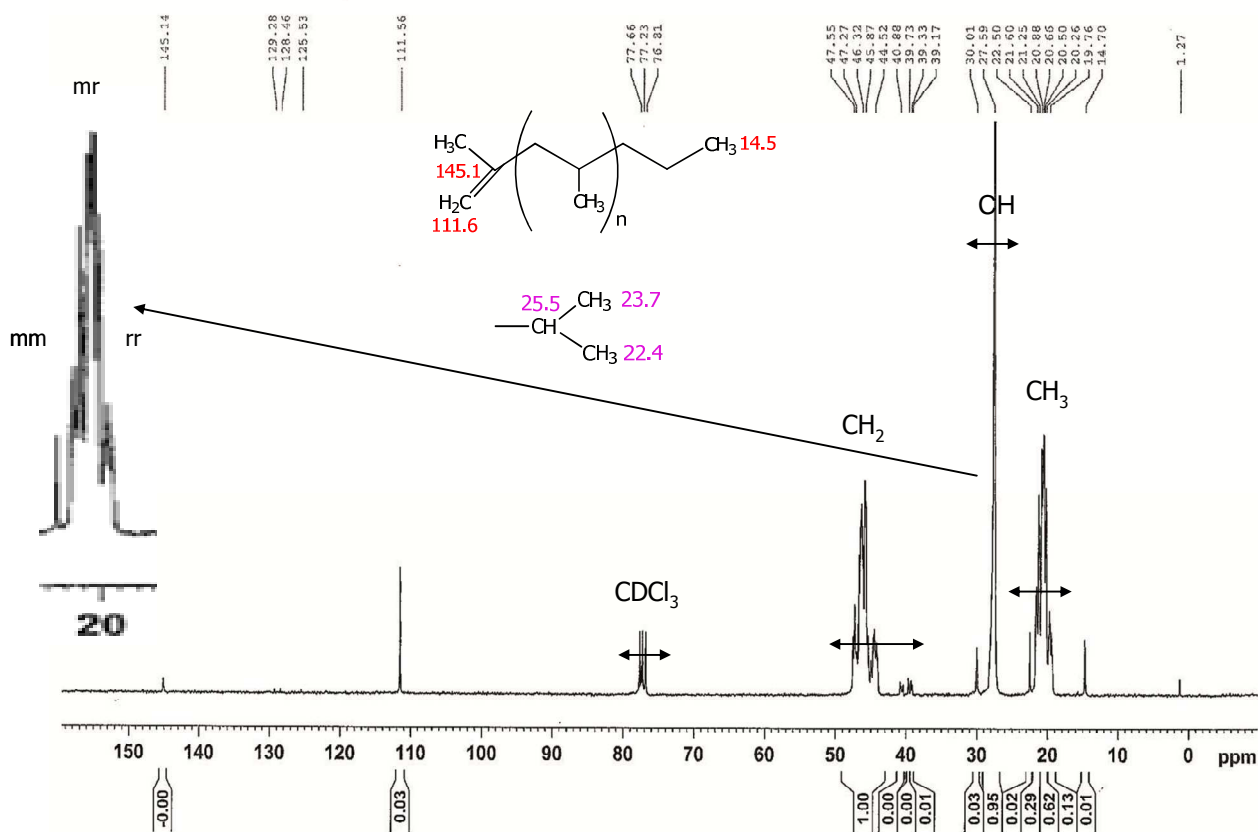


En segundo lugar, se ha propuesto como otro posible mecanismo de terminación la eliminación  $\beta$  característica para catalizadores metalloceno (esquema 9).<sup>15a,24-26,30,34e</sup> Los grupos terminales que se deberán observar serán el vinilideno para inserciones primarias o propenilo y 2-propenilo para inserciones secundarias del monómero.



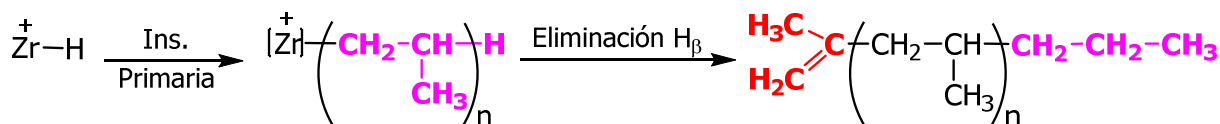
**Esquema 9.** Posibles reacciones de terminación por transferencia de cadena del catalizador **6** al cocatalizador en la polimerización de propileno.

La naturaleza de los grupos terminales de nuestros oligómeros de propileno dependerá de la combinación de las reacciones de inserción (esquema 7) y de terminación (esquemas 8 y 9) propuestas.<sup>36a,47</sup> En consecuencia, si se identifican los grupos terminales podemos establecer el mecanismo de reacción del catalizador **6** en la polimerización de propileno. Los oligómeros de los tres ensayos (ensayos 12-14) fueron estudiados mediante RMN-<sup>13</sup>C, en todos los espectros se identifican las mismas señales, lo que indica un mecanismo de reacción y una microestructura similar en todo el rango de temperatura estudiado. La diferencia entre los tres espectros es la distinta relación de intensidades de las señales correspondientes a la cadena y a los grupos terminales, variando en función del peso molecular. En la figura 14 se muestra el RMN-<sup>13</sup>C del PP obtenido a temperatura ambiente, ensayo 12.



**Figura 14.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de los oligómeros de PP generado por el catalizador **6**.

En los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  de los oligómeros de propileno (figura 14) las señales de los carbonos correspondientes a la cadena polimérica aparecen entre los 20 y 50 ppm aproximadamente. Si observamos esa zona del espectro de derecha a izquierda encontramos que las señales que aparecen alrededor de los 20 ppm son las correspondientes a los grupos metilos ( $\text{CH}_3$ ) de las ramificaciones de los oligómeros, mientras que entre los 27 y 30 ppm aparecen las señales correspondientes a los grupos CH a los que están enlazados las ramificaciones metilo. Por último, los carbonos metilenos de la cadena, grupos  $\text{CH}_2$ , aparecen entre los 40-50 ppm. Las menos intensas y más cercanas a los 40 ppm se corresponden a los grupos  $\text{CH}_2$  cercanos a los extremos de la cadena. Los grupos terminales identificados mediante RMN para los oligopropilenos de los ensayos 12-14 son *n*-propilo y vinilideno. Estos grupos terminales nos confirman que, según lo visto en los esquemas 5 a 7, la oligomerización de propileno catalizada por el complejo **6** transcurre a través de sucesivas reacciones de inserción primaria (tipo 1, 2) y termina con una eliminación de  $\text{H}_\beta$ . El esquema general del proceso se muestra a continuación.

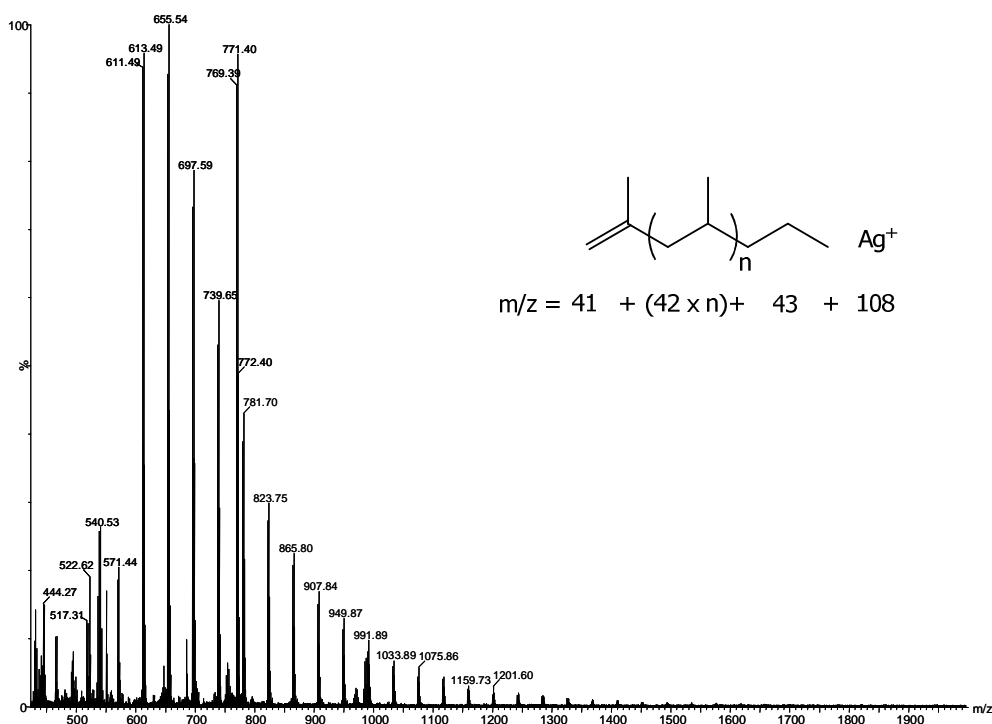


**Esquema 10.** Mecanismo de oligomerización de propileno para el complejo **6**.

La ausencia de señales características de otros grupos terminales descarta otras reacciones de inserción y terminación, siendo por tanto el catalizador **6** regioespecífico en la inserción de la olefina.

Para determinar *la tacticidad* del oligopropileno generado por el catalizador **6** analizamos la relación de integrales de las triadas en los espectros de  $^{13}\text{C}$  (figura 14). En todos los casos la relación mm:mr:rr es aproximadamente 1: 2: 1, por tanto, el polipropileno aislado es atáctico y durante la oligomerización la inserción del monómero siempre es primaria (inserción 1,2) pero el grupo  $\text{CH}_3$  de cada unidad de propileno se orienta aleatoriamente hacia cualquiera de las 4 posiciones de coordinación de la especie activa. Esta tacticidad coincide con lo esperado para el catalizador **6** debido a su simetría  $\text{C}_{2v}$ .

Las fracciones más pesadas de los oligopropilenos se estudiaron por Maldi-TOF, para la ionización de las moléculas se empleó una matriz de dithranol y trifluoroacetato de plata como agente ionizante y los resultados se muestran en la figura 15 y en la tabla 7.



**Figura 15.** Espectro de Maldi-TOF del polipropileno del ensayo 12.

La fragmentación de los aductos de polipropileno/ $\text{Ag}^+$  confirman los grupos terminales *n*-propilo y vinilideno propuestos a partir de los RMN- $^{13}\text{C}$ . La diferencia de masa entre picos es de 42 Da, lo que se corresponde con la fragmentación de una unidad monomérica. La ausencia de picos  $M_i+14$  descartan como reacción de terminación la transferencia de la cadena al aluminio del cocatalizador.

A partir de los valores de  $M_i$  observados en los espectros de Maldi-TOF se ha estimado el peso molecular de los oligómeros de los ensayos 12 y 13. Por ejemplo, para el oligopropileno del ensayo 12 ( $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$ ) los  $M_i$  se encuentran entre 504 y 1008 Da lo que se corresponde con moléculas que contienen entre 12 y 24 unidades monoméricas aunque el promedio del peso molecular se sitúa en los 656 Da (tabla 7).

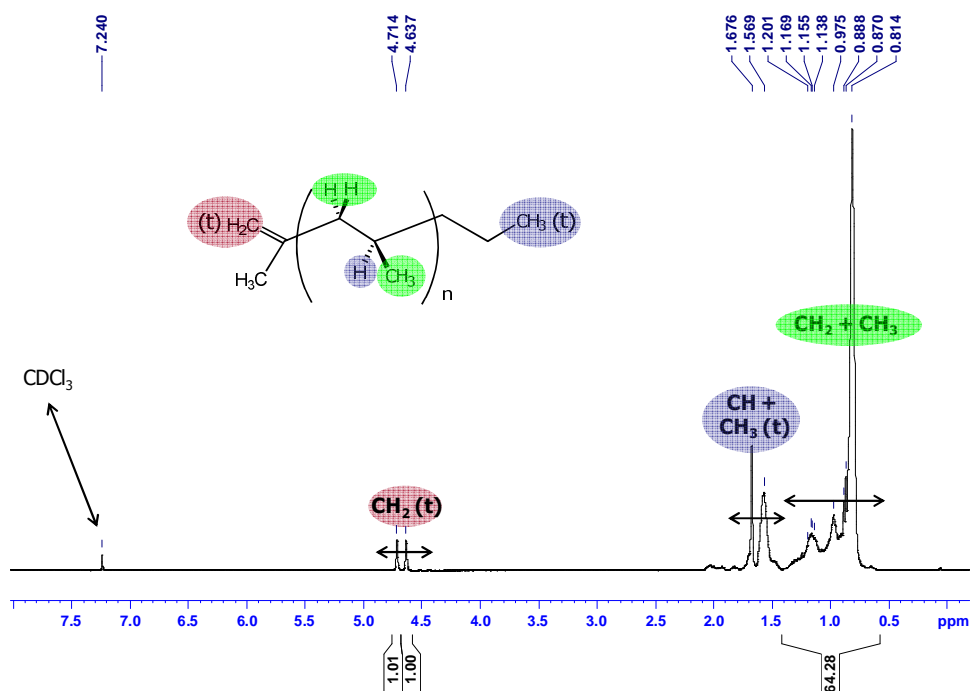
**Tabla 7.** Pesos moleculares del oligopropileno generado por **6**.

Ensayo <sup>a</sup>	T ( $^\circ\text{C}$ )	$M_n^b$	PDI <sup>b</sup>	$M_w^c$
12	25	656	1.07	630
13	50	628	1.03	348
14	70	nd	nd	214

a) Las pruebas se realizaron con 200 mL de tolueno,  $[\text{Zr}] = 4 \times 10^{-5}$  mol,  $[\text{Zr}]/\text{MAO} = 1/1000$ ,  $t=2$  h,  $p(\text{propileno}) = 5$  atm, b) Determinada por Maldi-TOF. c) Determinada por RMN- $^1\text{H}$ ,  $P_m = 41 + x(42) + 43$ , donde x es la cantidad de grupos etilo de la cadena.

El peso molecular de los oligómeros del ensayo 14 no se ha podido determinar en las condiciones de trabajo empleadas para el ensayo 12 y 13. Cuando se utiliza la técnica Maldi-TOF es necesario aplicar vacío a la muestra antes de ionizarla, sin embargo, para el ensayo 14 el bajo peso molecular del oligopropileno obtenido hace que se volatilicen las moléculas durante el tratamiento de la muestra haciendo imposible su análisis.

Otra forma de estimar el peso molecular del oligopropileno de los ensayos 12-14 es a través de la asignación completa de sus espectros de RMN- $^1\text{H}$  (figura 16).<sup>36,38b</sup> Como habíamos visto, el sistema **6**/MAO tiene como grupos terminales el grupo vinilideno,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ , y el grupo *n*-propilo,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  por lo que el peso de sus oligómeros responden a la formula general,  $P_m = 41 + x(42) + 43$ , donde x es la cantidad promedio de unidades de propileno en la cadena. Por tanto, si asignamos las señales del espectro de  $^1\text{H}$  de los oligómeros de propileno y determinamos la cantidad de grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  de la cadena que hay por cada grupo vinilideno terminal,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$  podemos estimar el peso molecular promedio de la muestra.



**Figura 16.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del oligopropileno del ensayo 12 ( $T=25$  °C).

Para el ensayo 12 (figura 16) según las integrales correspondientes a los grupos CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> de la cadena por cada grupo vinilideno terminal hay aproximadamente 13 unidades monoméricas, por lo que si sumamos el peso molecular de cada grupo terminal (vinilideno 41 g/mol y propilo 43 g/mol) y el correspondiente a la cadena,  $13 \times 42$  g/mol, llegamos a que el peso molecular promedio de los oligómeros del ensayo 12 es de 630 g/mol siendo similar al estimado por Maldi-TOF (tabla 7) para este mismo ensayo.

La no concordancia entre los pesos moleculares estimados por Maldi-TOF y RMN-<sup>1</sup>H para el ensayo 13 se justifica por la pérdida de las fracciones de oligopropileno más volátiles durante el vacío previo a la ionización de la muestra en el análisis por Maldi-TOF.

El peso molecular de los oligopropilenos obtenidos con el patrón Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, ensayo 15, no pudo ser determinado por Maldi-TOF o RMN-<sup>1</sup>H. Cuando se emplea la técnica de Maldi-TOF no es posible ionizar la muestra en las condiciones estudiadas por lo que el análisis de masas es imposible. Por otra parte, la RMN-<sup>1</sup>H tampoco ofrece buenos resultados, el solapamiento de las señales y que no exista una única reacción de terminación no permite la completa asignación del espectro <sup>1</sup>H. Estos hechos experimentales confirman que del mismo modo que sucedía en la polimerización de etileno, el catalizador **6** genera polipropileno de cadenas más cortas que el patrón Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.

### 2.2.3. 1-Hexeno.

Teniendo en cuenta la regioespecificidad mostrada por el catalizador **6** en la inserción del propileno y su distinta capacidad para polimerizar etileno y oligomerizar propileno nos propusimos estudiar la influencia del tamaño de la olefina en su comportamiento catalítico. El monómero escogido fue el 1-hexeno que además de tener un mayor tamaño es líquido, característica que aprovechamos para realizar el estudio de polimerización en ausencia de disolvente.

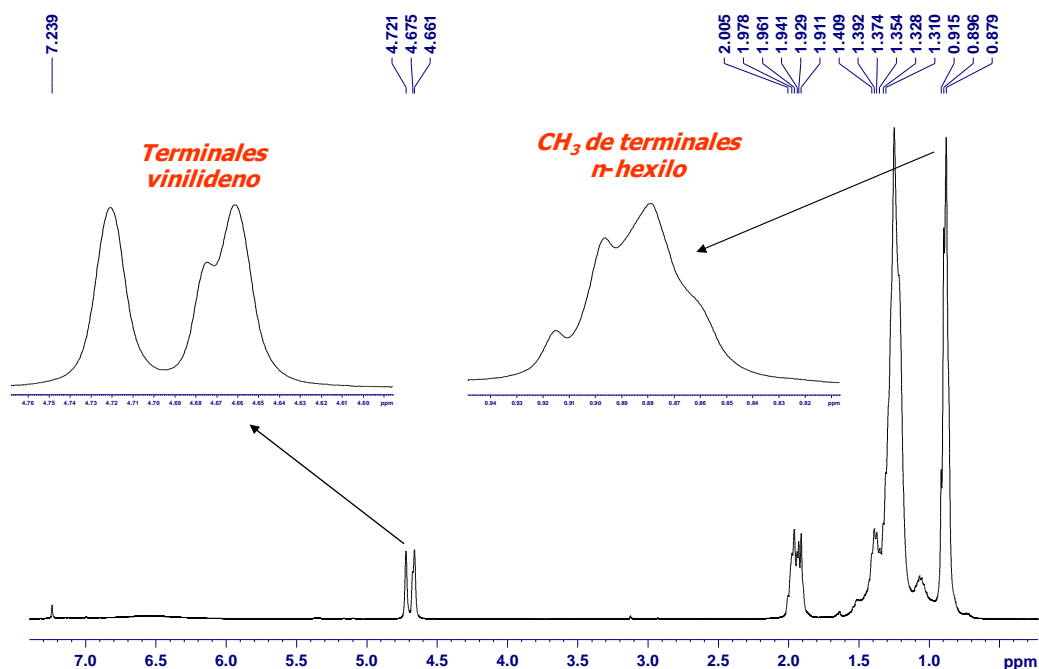
Las pruebas preliminares de polimerización de 1-hexeno con el catalizador **6** se realizaron utilizando condiciones similares a las establecidas para la oligomerización de propileno (tabla 8). Los resultados de *actividad catalítica, conversión y propiedades de los oligómeros* se recogen en la siguiente tabla.

**Tabla 8.** Pruebas preliminares de la polimerización de 1-hexeno con el complejo **6**.

Ensayo	t (h)	T(°C)	m (PHE) (g)	conv. <sup>b</sup>	Actividad <sup>c</sup>	Mn <sup>d</sup>	PDI <sup>d</sup>
16	1	25	0.33	10	33	660	1.09
17	4	40	0.46	14	11	609	1.09

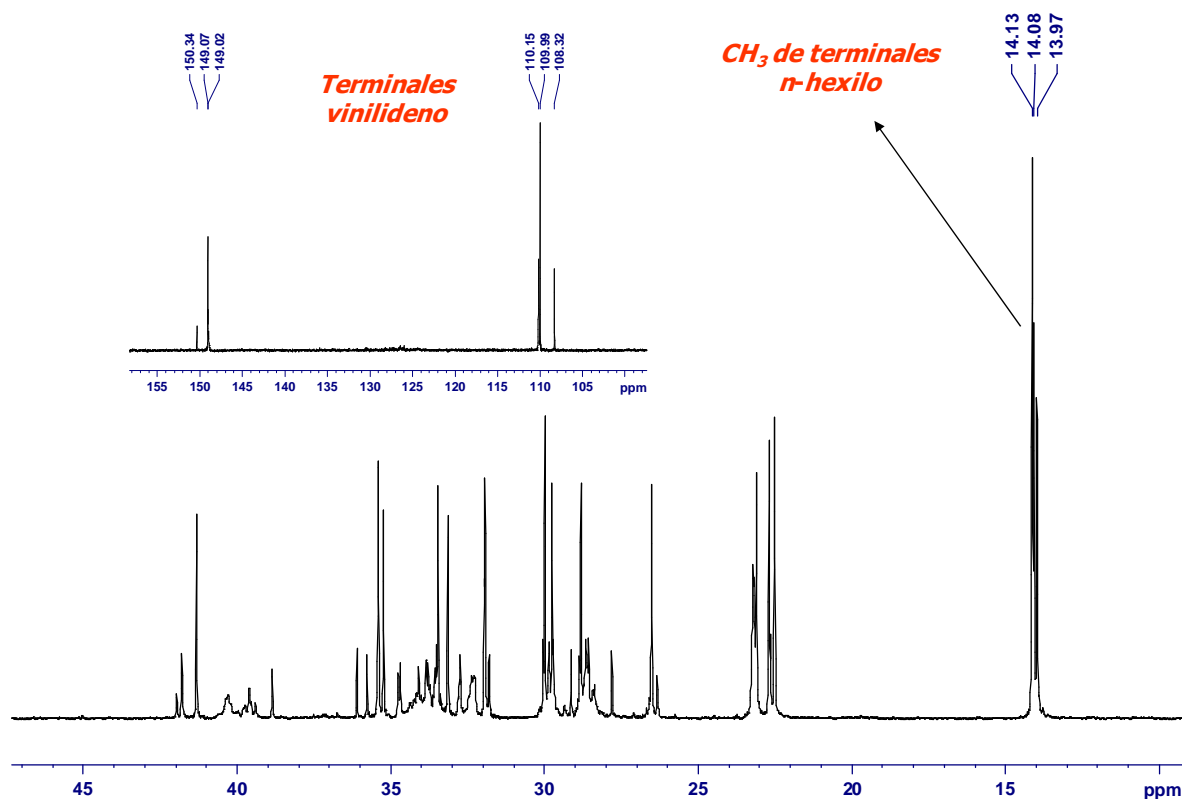
a) Las pruebas se realizaron en ausencia de disolvente,  $[Zr] = 1 \times 10^{-5}$  mol,  $[Zr]/MAO = 1/1000$ , 5 mL de 1-hexeno, b) conv. = (gramos de PHE/ gramos de 1-hex iniciales)  $\times 100$ , c) Actividad = kg de PHE/mol(Zr) h d) Determinada por Maldi-TOF.

Los productos finales de los ensayos 16 y 17 son oligómeros de bajo peso molecular de aspecto aceitoso. La conversión y la actividad catalítica del complejo **6** en estas condiciones son bajas a pesar de los diferentes tiempos de reacción y temperaturas de trabajo. Los oligohexenos obtenidos se analizaron por RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$  para establecer la microestructura y los grupos terminales correspondientes. En el espectro de RMN- $^1H$  se observan tres singletes anchos a 4.72, 4.68 y 4.66 ppm correspondientes al grupo vinilideno y otras tres señales a 0.92, 0.90 y 0.88 ppm pertenecientes al grupo *n*-hexilo (figura 17).



**Figura 17.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el oligohexeno del ensayo 16.

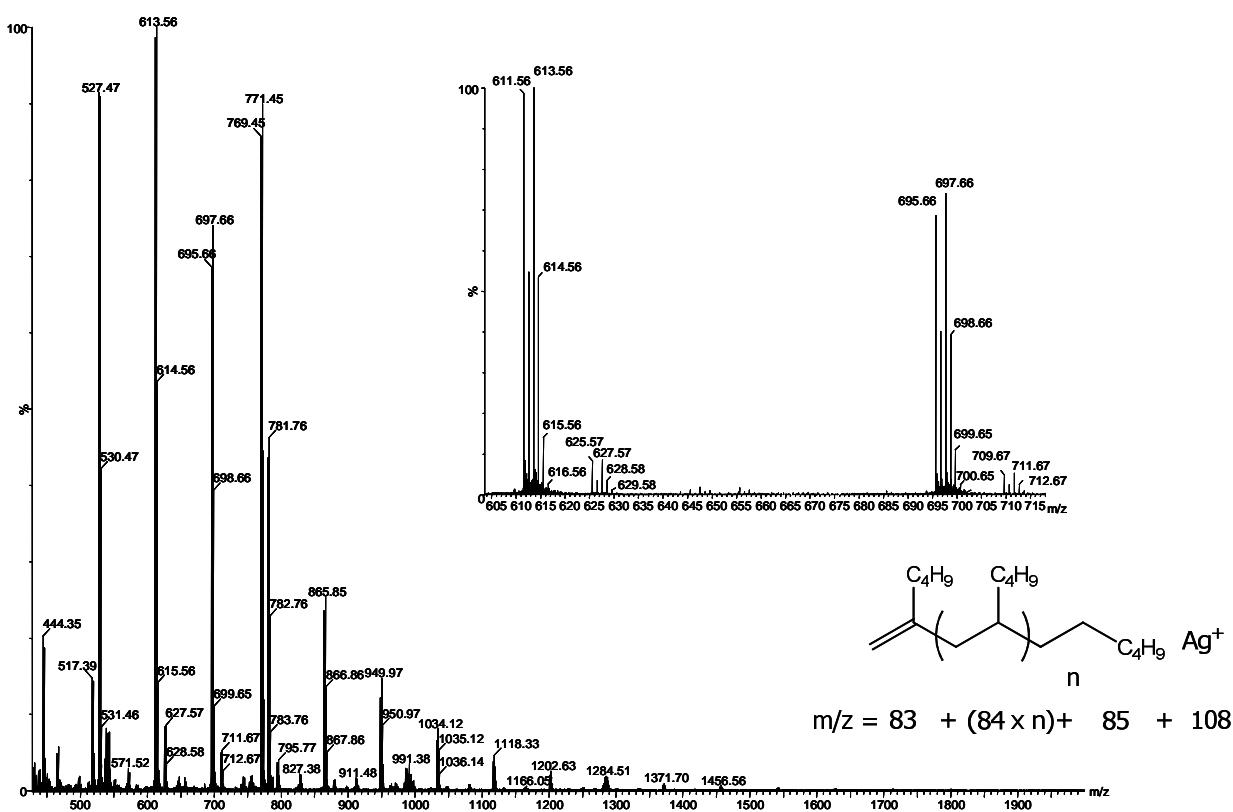
Las señales correspondientes a estos grupos terminales, vinilideno y  $n$ -hexilo, también se identifican en el espectro de carbono (figura 18).



**Figura 18.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el oligohexeno del ensayo 16.

Así, los tres singletes que aparecen alrededor de 14 ppm se corresponden con los grupos  $\text{CH}_3$  del terminal saturado  $n$ -hexilo, mientras que las señales de 109 y 149 ppm se corresponden con el grupo  $\text{CH}_2$  y el carbono cuaternario del terminal vinilideno.

El estudio de las fracciones más pesadas de los oligómeros de los ensayos 16 y 17 por Maldi-TOF confirman los grupos terminales: vinilideno y  $n$ -hexilo (figura 19). En los espectros obtenidos (figura 19) la diferencia de masa entre picos continuos es 84 Da, lo que concuerda con la fragmentación de una unidad monomérica ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ). Por otra parte, las desfragmentaciones correspondientes a los grupos terminales confirman a los grupos vinilideno y  $n$ -hexilo como terminales de las cadenas. La presencia de señales  $M_i+14$  indican que la transferencia de cadena al cocatalizador es una de las reacciones de terminación en la oligomerización del 1-hexeno por el sistema **6**/MAO. Los valores de  $M_n$  se encuentran entre 336 y 1344 Da por lo que los oligohexenos analizados están entre 4 y 16 unidades monoméricas.



**Figura 19.** Espectro de Maldi-TOF para el PHE ensayo 16.

La oligomerización de 1-hexeno, ensayos 16 y 17, termina mediante dos reacciones distintas, lo que implica una pérdida de selectividad del sistema **6**/MAO con respecto a lo observado en la oligomerización de propileno, donde la eliminación de hidrógeno  $\beta$  es la



única reacción de terminación. Como hemos mencionado en la introducción de este capítulo la posibilidad de emplear los oligómeros con ambos terminales saturados como intermedios de síntesis es muy baja debido a su gran inercia química. Por tanto, cualquier cambio que se realice en el sistema catalítico **6**/MAO encaminado a lograr moléculas con enlaces insaturados en uno de los terminales aumenta las posibilidades de aplicación para el oligohexeno obtenido. Teniendo en cuenta lo descrito en la bibliografía para los catalizadores metalloceno y procesos catalíticos similares al nuestro decidimos cambiar el cocatalizador.<sup>4,8,27</sup>

El nuevo cocatalizador escogido fue el metilaluminoxano modificado (MMAO), empleándose directamente la disolución comercial de Aldrich. Para determinar la mejor proporción Zr/MMAO se realizaron ensayos preliminares en el rango de 1/250 a 1/1500. El tiempo de reacción lo aumentamos a 6 horas debido a los bajos valores de conversión (10 y 14 %) encontrados para los ensayos 16 y 17 ( $t = 1$  h y 4 h respectivamente). Los resultados de estas polimerizaciones se muestran en la tabla 9.

**Tabla 9.** Estudio de la actividad catalítica del complejo **6** utilizando MMAO.

Ensayo	Zr/MMAO	m(PHE) (g)	conv. <sup>b</sup>	Actividad <sup>c</sup>
18	250	2.16	64	36
19	500	3.17	94	53
20	1000	2.43	72	40
21	1500	2.35	70	39

a) Las pruebas se realizaron en ausencia de disolvente,  $[Zr] = 1 \times 10^{-5}$  mol, 5 mL de 1-hexeno,  $T = 25$  °C,  $t = 6$  h b) conv.= (gramos de PHE/ gramos de 1-hex iniciales) X 100, c) Actividad= kg de PHE/mol(Zr) h.

La conversión y la actividad catalítica obtenidas con el complejo **6** empleando MMAO como cocatalizador (tabla 9, ensayos 18-21) son mejores que las del sistema **6**/MAO (tabla 8, ensayos 16 y 17) por lo que el cocatalizador MMAO es más adecuado para la polimerización de 1-hexeno. El mejor valor de actividad se obtiene cuando se emplea una relación Zr/MMAO= 1/500 (tabla 9, ensayo 19), alcanzando una conversión del 94 % y una actividad moderada de 53 kg de PHE/mol(Zr) h.

La polimerización de 1-hexeno con el patrón  $Cp_2ZrCl_2$  y el estudio de la influencia de la temperatura en el comportamiento catalítico del complejo **6** se realizaron en las mismas condiciones del ensayo 19. Los oligómeros aislados se estudiaron por RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$ , mientras que la composición porcentual de los aceites finales se determinó empleando

cromatografía de gases (CG). Los valores de actividad, conversión y la composición del oligohexeno aislado con los catalizadores **6** y  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  se resumen en la tabla 10.

**Tabla 10.** Actividad catalítica de los complejos **6** y  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  en la polimerización de 1-hexeno.

Ensayo <sup>a</sup>	Precatalizador	m(PHE) (g)	conv. <sup>b</sup>	Actividad <sup>c</sup>	Composición % del PHE <sup>d</sup> (di: tri: tetra: pentámero)
25	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	3.03	89	50	56:23:13:8
19	<b>6</b>	3.17	94	53	64: 28: 8

a) Las pruebas se realizaron en ausencia de disolvente,  $[\text{Zr}] = 1 \times 10^{-5}$  mol,  $[\text{Zr}]/[\text{MMAO}] = 1/500$ , 5 mL de 1-hexeno,  $T = 25$  °C,  $t = 6$  h, b) conv. = (gramos de PHE/ gramos de 1-hex iniciales)  $\times 100$ , c) Actividad = kg de PHE/mol(Zr) h, d) Determinada por CG, se corresponde con el % de cada especie presente en el PHE aislado.

La *actividad catalítica y la conversión* de los complejos **6** y  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  es similar en las condiciones ensayadas, mostrando actividades moderadas<sup>48</sup> en la oligomerización de 1-hexeno. La composición de los oligómeros obtenidos con los catalizadores **6** y  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  indica que nuestro catalizador produce moléculas más cortas, manteniéndose el comportamiento observado para el etileno y el propileno. El complejo **6** produce casi exclusivamente el dímero y trímero (92%) mientras que el patrón  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  produce el tetrámero en un 56% de la masa total. La diferencia entre la longitud de las cadenas y el peso molecular de los oligómeros obtenidos con ambos catalizadores es menos marcada que en la polimerización de etileno y propileno. Una posible explicación a este comportamiento es el mayor tamaño de la ramificación del monómero, grupo butilo, siendo más difícil acomodar cadenas tan ramificadas para ambos catalizadores, **6** y  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , lo que provoca la reacción de terminación. Resultados similares han sido descritos para otros complejos de metales del grupo IV.<sup>33a,49</sup>

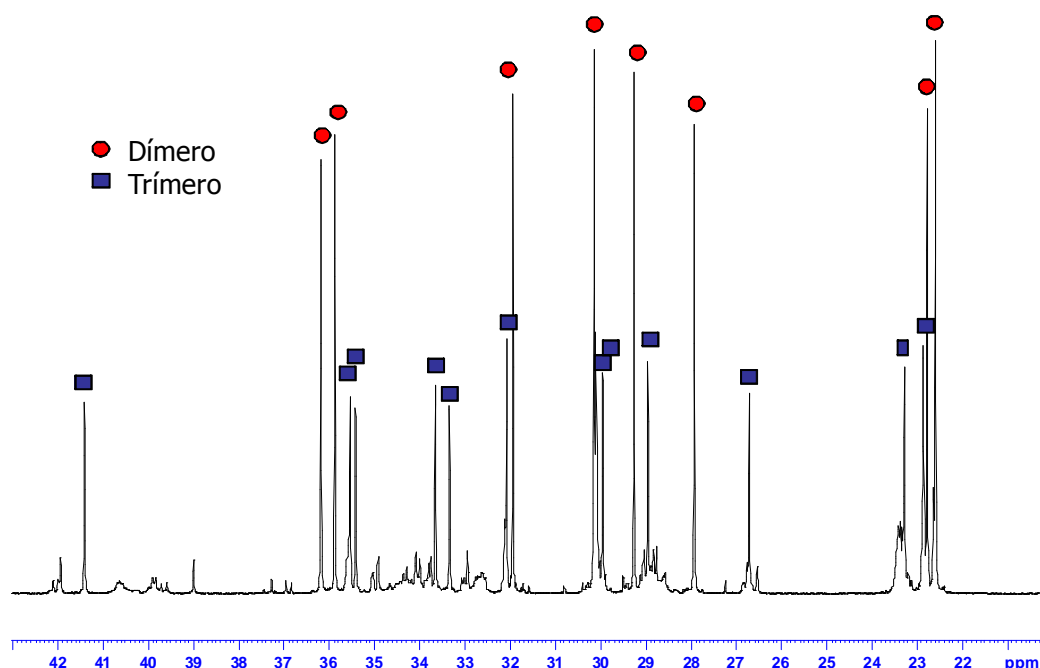
Cuando estudiamos la influencia de la temperatura en el comportamiento catalítico de **6** (tabla 11) obtenemos valores de actividad catalítica y conversión similares desde los 25 °C hasta los 90 °C. Estos valores permiten clasificar al complejo **6** como un catalizador de actividad moderada y que al tiempo de reacción escogido alcanza altas conversiones.

**Tabla 11.** Efecto de la temperatura en la oligomerización de 1-hexeno con el complejo **6**.

Ensayo <sup>a</sup>	T (°C)	m(PHE) (g)	conv. <sup>b</sup>	Actividad <sup>c</sup>	% de dímero <sup>d</sup>
19	25	3.17	94	53	49
22	50	2.81	83	47	54
23	70	2.68	80	45	62
24	90	2.71	80	45	77

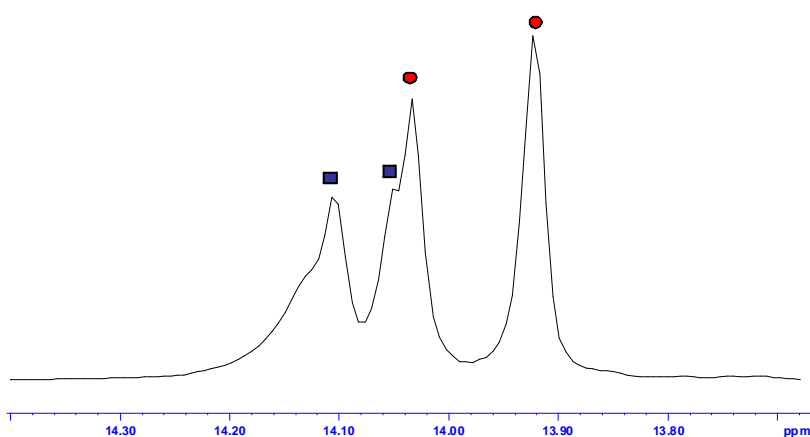
a) Las pruebas se realizaron en ausencia de disolvente,  $[Zr] = 1 \times 10^{-5}$  mol,  $[Zr]/[MMAO] = 1/500$ , 5 mL de 1-hexeno,  $T = 25$  °C,  $t = 6$  h, b) conv. = (gramos de PHE/ gramos de 1-hex iniciales)  $\times 100$ , c) Actividad = kg de PHE/mol(Zr) h, d) Determinada por RMN- $^{13}C$ , se corresponde con el % de dímero presente en el PHE aislado.

Los oligómeros obtenidos a distintas temperaturas fueron estudiados por RMN de  $^{13}C$ , identificándose al dímero y el trímero del 1-hexeno como productos mayoritarios en todos los casos.<sup>8,28</sup> El espectro de la muestra del ensayo 19 y la asignación de estas moléculas se muestra en la figura 20. En la figura 20a se muestran las señales correspondientes a la cadena alifática y en la sección 20b los grupos terminales.

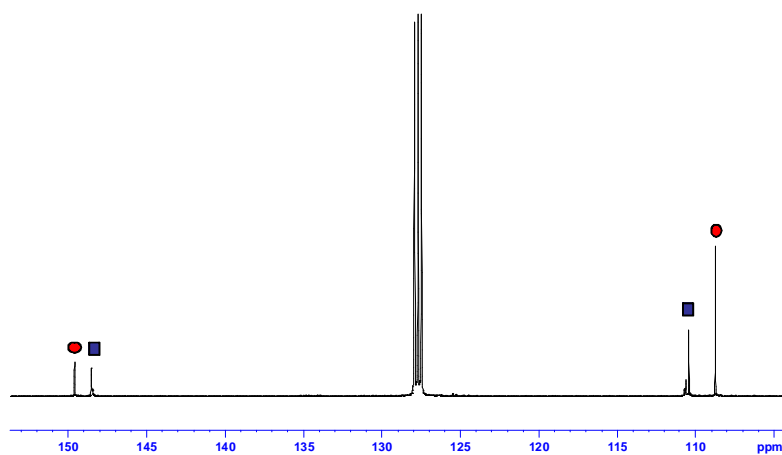


**Figura 20a.** RMN- $^{13}C$  para el PHE del ensayo 19. (Cadena alifática)

CH<sub>3</sub> correspondientes al grupo terminal *n*-hexilo.



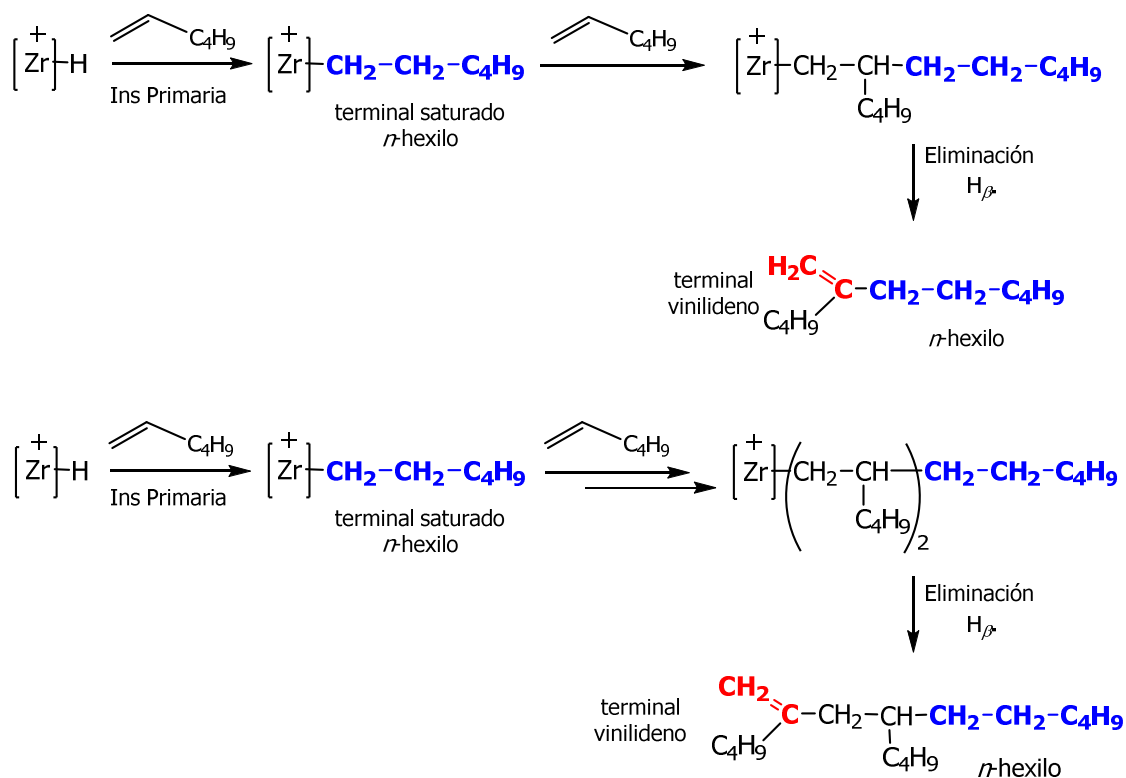
Grupo terminal vinilideno.



**Figura 20b.** RMN-<sup>13</sup>C para el PHE del ensayo 24. (Grupos terminales).

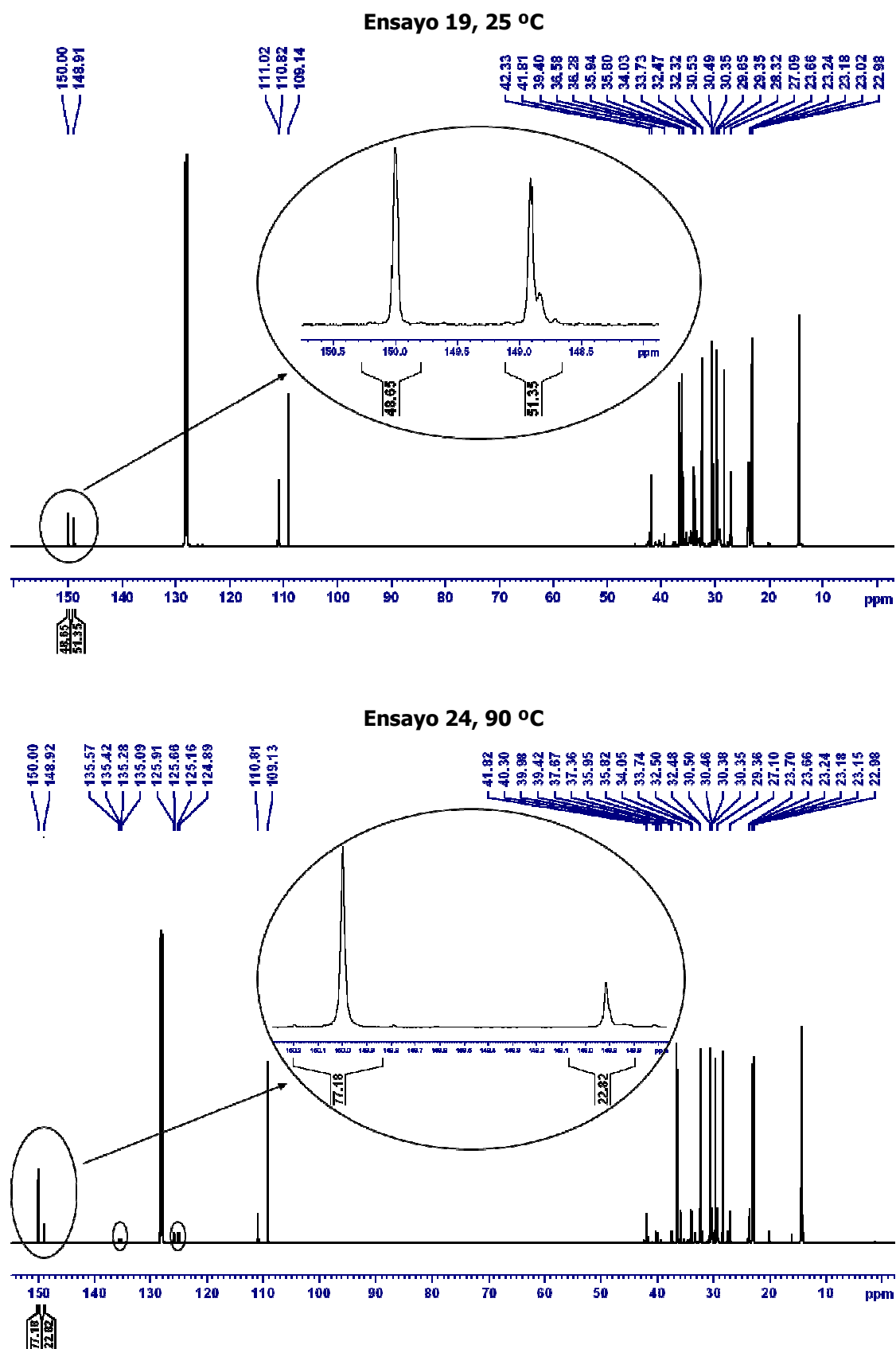
Los *grupos terminales*: *n*-hexilo y vinilideno, son similares a los identificados para el propileno por lo que el mecanismo de reacción para la oligomerización de 1-hexeno debe ser idéntico. La especie activa es el complejo catiónico hidruro sobre el que comienza la propagación a través de inserciones primarias de la olefina en el enlace [Zr]-H seguidas de una reacción de terminación por eliminación  $\beta$  de H. El esquema general para la formación del dímero y el trímero se muestra en el esquema 11.

Este mecanismo de reacción confirma que con el uso del MMAO como cocatalizador se ha conseguido que la reacción de terminación del proceso sea exclusivamente la eliminación de hidrógeno  $\beta$ , recuperándose así la selectividad observada para el complejo **6** en la oligomerización de propileno con MAO como cocatalizador.



**Esquema 11.** Formación del dímero y trímero de 1-hexeno catalizada por el derivado 6.

Por otro lado, el aumento de la temperatura de reacción provoca una mayor selectividad en la producción del dímero pasando del 49 % para el oligohexeno obtenido a 25 °C hasta un 77 % para el ensayo realizado a 90 °C (tabla 11). Este aumento de selectividad en la formación del dímero viene acompañado de una ligera pérdida de regioespecificidad en la inserción del 1-hexeno. Si analizamos los espectros de  $^{13}C$  de los ensayos 19 y 24 (figura 21) encontramos que para los oligómeros obtenidos a temperatura ambiente, ensayo 19, no hay señales de dobles enlaces internos por lo que todas las inserciones del 1-hexeno son primarias. Sin embargo, para el ensayo 24, oligómeros obtenidos a 90 °C, las pequeñas señales que aparecen alrededor de 125 y 135 ppm, características de dobles enlace internos, confirman que a esa temperatura de trabajo algunas de las inserciones de 1-hexeno son secundarias.



**Figura 21.** Espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  para los oligómeros de 1-hexeno obtenidos con el complejo **6**.

### 2.2.4. Copolimerización etileno-1-hexeno.

Una de las principales ventajas que impulsó el empleo de catalizadores ZN homogéneos sobre los ZN heterogéneos es la capacidad de estos complejos de copolimerizar  $\alpha$ -olefinas. Cuando se copolimeriza etileno con 1-hexeno el material resultante presenta ramificaciones *n*-butilo que hace que las cadenas de etileno principales sean menos densas lo que favorece su procesabilidad. En la actualidad este proceso de copolimerización es empleado en la industria como ruta de síntesis para obtener PE de baja y media densidad.<sup>50</sup>

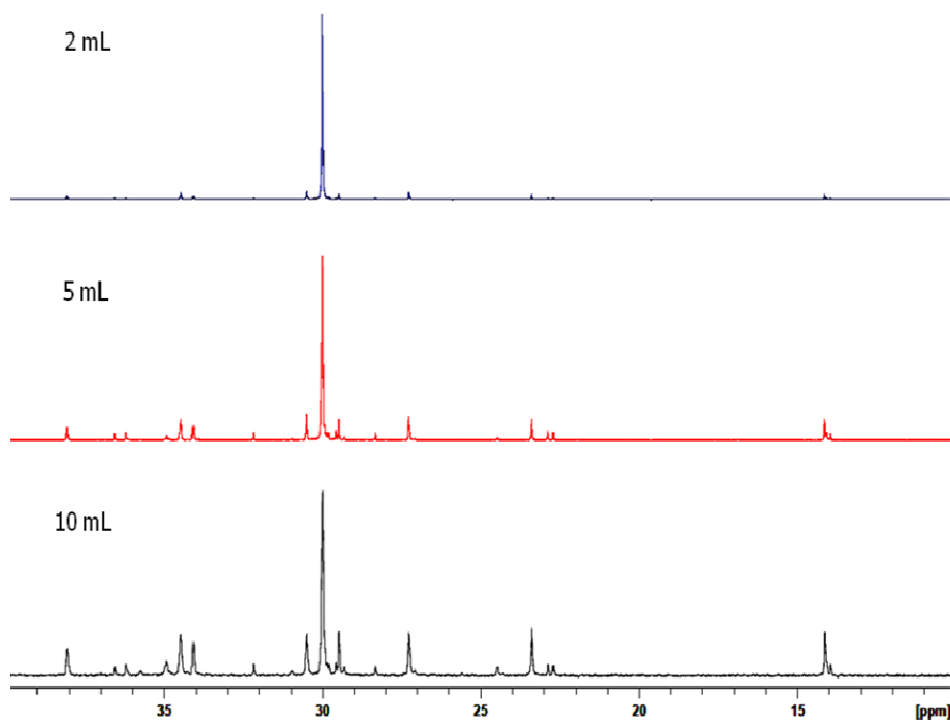
En nuestro caso el estudio de copolimerización etileno-1-hexeno con el catalizador **6** se ha realizado en condiciones suaves de reacción, temperatura ambiente y presión de etileno de 1 atm (tabla 12). Los ensayos se realizaron añadiendo distintos volúmenes de 1-hexeno con el objetivo de evaluar la capacidad del catalizador **6** de incorporar el comonomero manteniendo la presión de etileno constante.

**Tabla 12.** Estudio de copolimerización etileno-1-hexeno con el complejo **6**.

Ensayo <sup>a</sup>	V (mL) <sup>b</sup>	m (EHE) (g)	Actividad <sup>c</sup>
26	2	3.33	1448
27	5	2.10	913
28	10	0.76	330

a) Las pruebas se realizaron con 50 mL de tolueno, [Zr]=  $1 \times 10^{-5}$  mol, [Zr]/MAO= 1/1000, T= 25 °C, t=1 h, p(etileno)= 1 atm, b) Volumen de 1-hexeno empleado, c) Actividad= kg de PE/n(Zr) [E] t.

Los valores de actividad que se obtienen en la copolimerización etileno-1-hexeno para los ensayos 26 y 27 son del mismo orden que los observados en la polimerización de etileno, lo que permite describir al compuesto **6** como un catalizador activo en la copolimerización etileno-1-hexeno. En cambio, cuando utilizamos 10 mL de 1-hexeno el valor de actividad disminuye hasta valores de actividad moderada, lo que coincide con la menor reactividad observada para el complejo **6** en la oligomerización de 1-hexeno. El aspecto físico de los copolímeros EHE de los ensayos 26-28 es diferente, siendo en apariencia más elástico el copolímero del ensayo 28, mientras que el correspondiente al ensayo 26 es un sólido cristalino, lo que puede ser justificado por un distinto contenido de 1-hexeno. Los copolímeros 26-28 fueron estudiados por RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, los espectros se registraron a 100 °C y empleando 1,2-diclorobenceno como disolvente deuterado. En la figura 22 se muestra la zona alifática de los RMN-<sup>13</sup>C correspondientes a los tres copolímeros.

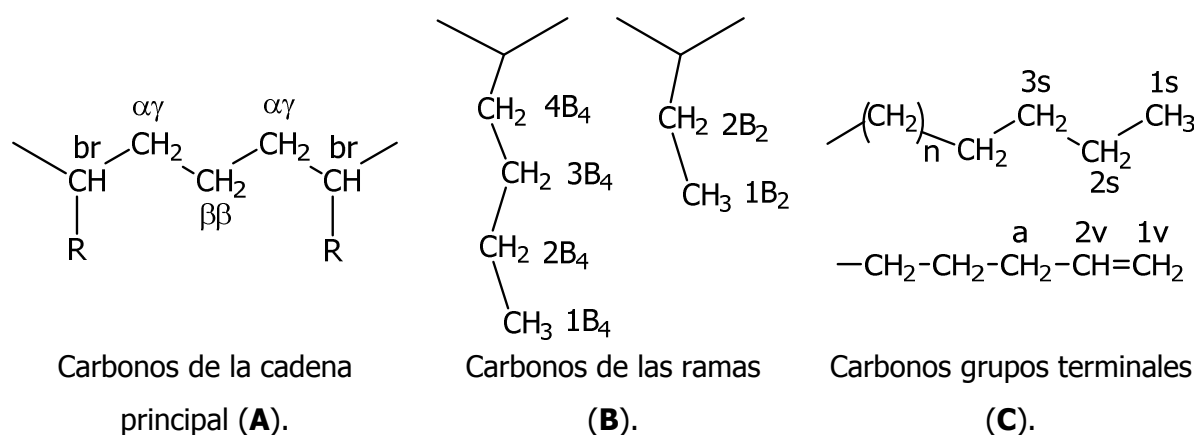


**Figura 22.** Espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  para los copolímeros de los ensayos 26- 28.

En todos los espectros se observan las mismas señales aunque con diferente relación de intensidad entre la señal correspondiente a los grupos  $\text{CH}_2$  aislados de la cadena (30 ppm) y las señales correspondientes a las ramificaciones. La distinta relación de intensidades confirma que el contenido de 1-hexeno en los copolímeros de los ensayos 26-28 es diferente. La asignación completa de los espectros de los copolímeros se realizó teniendo en cuenta trabajos anteriores y empleando la nomenclatura de Randall, comúnmente aceptada para los copolímeros etileno- $\alpha$ -olefinas.<sup>51</sup> A continuación presentamos un breve resumen de estas reglas para facilitar la interpretación de los espectros de  $^{13}\text{C}$ .

Lo primero que hay que tener en cuenta a la hora de nombrar los carbonos de un copolímero es su naturaleza (figura 23). En un copolímero etileno- $\alpha$ -olefinas existen distintos tipos de carbonos. Los carbonos de la cadena principal (figura 23A), en los que se pueden distinguir los carbonos enlazados a una ramificación (grupo metino) y los grupos  $\text{CH}_2$  de la cadena principal, los carbonos correspondientes a las ramificaciones (figura 23B) y los carbonos correspondientes a los grupos terminales (figura 23C).

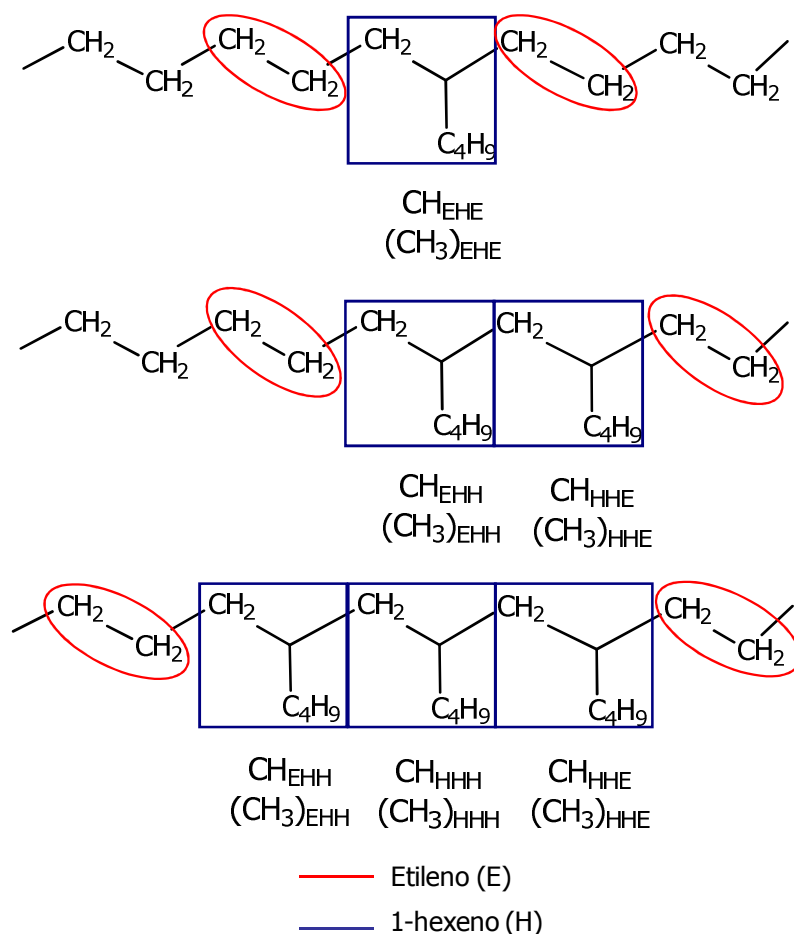




**Figura 23.** Nomenclatura de Randall para copolímeros del tipo etileno- $\alpha$ -olefinas.

- ✓ Carbonos de la cadena principal (A): Generalmente, los carbonos de la cadena principal a los que se enlazan las ramificaciones se denominan  $C_{br}$  o grupo metino. El resto de carbonos de la cadena principal, son grupos  $CH_2$  y se identifican con dos letras griegas. Estas letras indican la posición de las ramificaciones más cercanas a ambos lados del carbono de interés, o lo que es lo mismo, la posición de los dos  $C_{br}$  más cercanos. Las letras  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$  indican que la ramificación más cercana a un carbono de la cadena se encuentra a uno, dos o tres enlaces del carbono nombrado, mientras que el símbolo  $\delta$  se emplea cuando el grupo metino ( $C_{br}$ ) más próximo está a cuatro o más enlaces de este carbono. Por ejemplo, un carbono  $C_{\alpha\gamma}$  está adyacente por un lado a un grupo metino y a tres enlaces de otro en el sentido contrario de la cadena principal, figura 23A.
- ✓ Carbonos de las ramas (B): Por otro lado, la nomenclatura empleada para los carbonos de las ramas es  $iB_n$ , donde "n" es el número total de carbonos de la rama y la letra "i" indica la posición que ocupa el carbono nombrado comenzando por el grupo  $CH_3$  del final de la ramificación. Por ejemplo, el carbono  $2B_4$  es el carbono correspondiente al grupo  $CH_2$  vecino al  $CH_3$  terminal de una ramificación  $n$ -butilo, figura 23B.
- ✓ Carbonos de grupos terminales (C): Por último, los carbonos correspondientes a los grupos terminales se identifican como: **1s**, **2s** y **3s** empezando por el  $CH_3$  si el terminal es saturado (figura 23c) o como: **a**, **2v** y **1v** si el terminal es vinilideno, en este caso, el carbono **a** es el correspondiente al carbono alílico y los carbonos **2v** y **1v** son los que forman el doble enlace final, figura 23C.

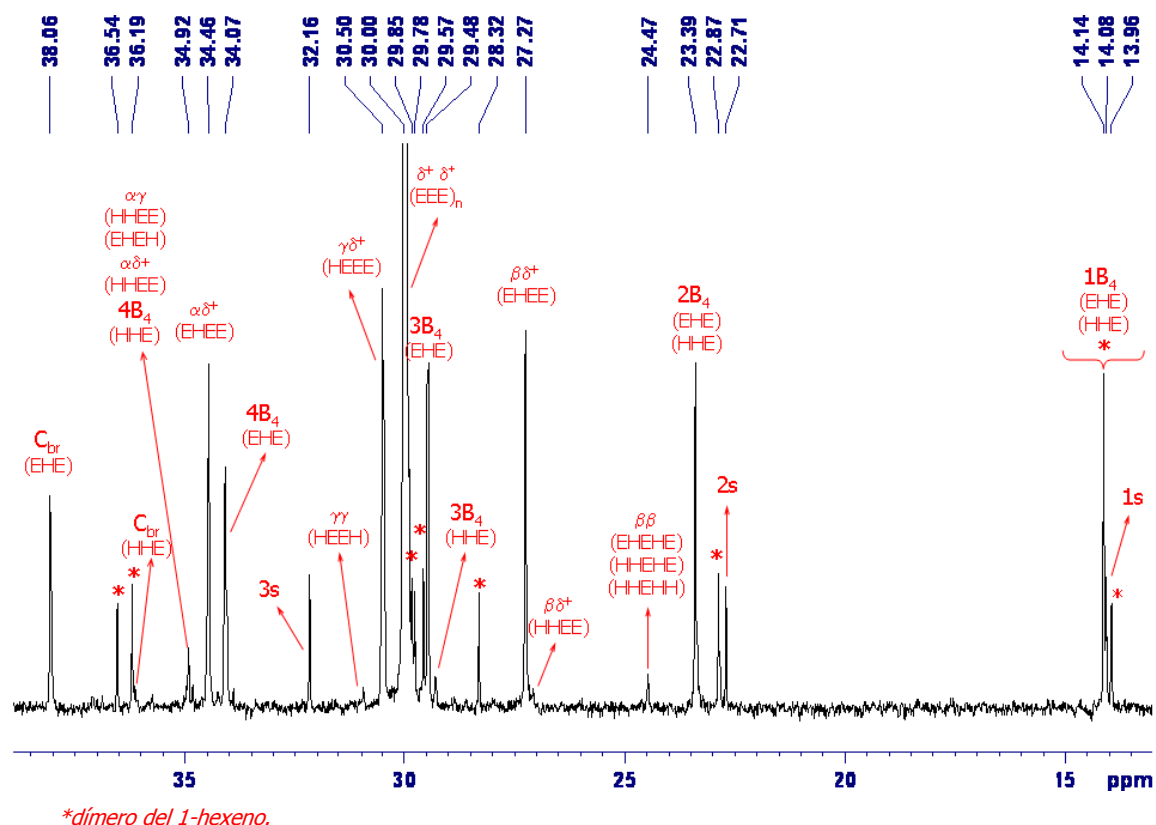
De manera general, en los copolímeros etileno-1-hexeno existen cuatro entornos electrónicos diferentes para los  $C_{br}$  y son consecuencia directa de las unidades próximas a ambos lados de la cadena principal del copolímero EHE (figura 24). Los distintos tipos de grupos metino ( $C_{br}$ ) son el centro de las triadas,  $CH_{EHE}$ ,  $CH_{EHH}$ ,  $CH_{HHE}$  y  $CH_{HHH}$ , a partir de las que se describe la secuencia del copolímero y por tanto la microestructura del material.



**Figura 24.** Triadas correspondientes al copolímero EHE.

Estos posibles entornos electrónicos, así como sus combinaciones, generan señales claras en un espectro de  $^{13}C$  por lo que la RMN es la técnica más empleada para determinar la microestructura del copolímero. Cabe destacar que en los espectros de RMN las señales correspondientes a las triadas HHE y EHH son las mismas debido a sus equivalentes entornos electrónicos (figura 24).

Teniendo en cuenta trabajos anteriores<sup>51-52</sup> se realizó la asignación completa de los espectros de los copolímeros de los ensayos 26-28, el espectro correspondiente al copolímero del ensayo 27 se muestra en la figura 25.



**Figura 25.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  para el copolímero del ensayo 27.

La triada más abundante identificada para los tres copolímeros es la EHE, apareciendo como única para el ensayo 26. Para los copolímeros de los ensayos 27 y 28 se observa además las señales de la triada HHE, aunque con poca intensidad.

El único grupo terminal identificado en los espectros de los ensayos 26-28 es el grupo saturado *n*-propilo ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ) lo que implica que la reacción de terminación de la copolimerización de etileno-1-hexeno es la transferencia de la cadena al Al del cocatalizador, lo que coincide con la reacción de terminación de la polimerización de etileno catalizada por **6**. La intensidad con que aparecen las señales de los carbonos del grupo *n*-propilo (1s, 2s y 3s) con respecto a las correspondientes a la cadena principal indica que los copolímeros EHE generados por el complejo **6** son de bajo peso molecular. El pequeño tamaño de las moléculas del copolímero EHE concuerda con lo descrito para el catalizador **6** en la oligomerización de propileno, 1-hexeno y etileno a altas temperaturas. En los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  de los ensayos 26-28 se detecta la formación del dímero de 1-hexeno (figura 25 y 26), lo que junto a la pequeña intensidad de las señales correspondientes a la triada HHE, la ausencia de la triada HHH y el bajo peso molecular de los copolímeros EHE confirman la tendencia del catalizador **6** a forzar la reacción de terminación cuando la cadena de polímero que se forma posee ramificaciones. Este

comportamiento, también observado para el propileno y el 1-hexeno, puede ser explicado por la restricción que le imponen a la esfera de coordinación del zirconio los puentes siloxo en las posiciones 1 y 3 de los anillos Cp.

El contenido de 1-hexeno en los copolímeros de los ensayos 26-28 se calculó teniendo en cuenta la contribución de cada triada en los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  aplicando lo descrito por Randall<sup>51a</sup> y De Pooter<sup>51c</sup> en trabajos anteriores. En la tabla 13 se recogen los valores obtenidos de la suma de las integrales correspondientes a cada triada para los copolímeros de los ensayos 26-28.

**Tabla 13.** Suma de las integrales correspondientes a cada triada en los espectros de  $^{13}\text{C}$  de los copolímeros EHE de los ensayos 26-28.

Zona <sup>a</sup>	Región del RMN- $^{13}\text{C}$ (ppm)	Señales correspondientes <sup>a</sup>	Ensayo 26 (2 mL)	Ensayo 27 (5 mL)	Ensayo 28 (10 mL)
C	39.5-37.0	$C_{\text{br}}(\text{EHE})$	1.94	3.24	5.47
D	Señal 35.8	$C_{\text{br}}(\text{HHE})$	0	0.31	1.29
D+E	36.8-33.2	$C_{\text{br}}(\text{HHE}), C_{\alpha\delta}(\text{EHEE}), C_{\alpha\gamma}(\text{HHEH+EHEE}), C_{\alpha\delta}(\text{HHEE}), 4B_4(\text{EHE+HHE})$	5.10	11.36	20.69
F+G	33.2-25.5	$C_{\gamma\gamma}(\text{HEEH}), C_{\gamma\delta}(\text{HEEE}), C_{\delta+\delta}(\text{EEE})n, 3B_4(\text{EHE+HHE}), C_{\beta\delta}(\text{EHEE+HHEE})$	89.17	73.58	55.70
G	28.5-26.5	$C_{\beta\delta}(\text{EHEE+HHEE})$	3.07	6.13	8.20
H	24.9-24.1	$C_{\beta\beta}(\text{EHEHE+HHEHE+HHEHH})$	0	0.57	1.79

a) Referencias 44a y 44c, para poder emplear el RMN- $^{13}\text{C}$  como método cuantitativo de análisis los espectros fueron acumulados empleando un tiempo de relajación de 10 s y todas las integrales fueron normalizadas a 100 unidades.

A partir de las integrales de cada zona (tabla 13) y siguiendo las expresiones matemáticas de los trabajos de De Pooter<sup>51c</sup> hemos determinado el contenido de 1-hexeno de los copolímeros 26-28 (tabla 14).

**Tabla 14.** Cálculo del contenido de 1-hexeno de los copolímeros EHE obtenidos con el complejo **6**.

	Expresiones matemáticas <sup>51c</sup>	Ensayo 26 (2 mL)	Ensayo 27 (5 mL)	Ensayo 28 (10 mL)
$H_1$	$(A+2C+2D)/2$	1.94	3.55	6.76
$H_2$	$[1.5A+2B+(D+E)-D]/3$	1.70	3.68	6.47
$H'$	$H_1+H_2/2$	1.82	3.62	6.62
$E'$	$\{[(F+G)-3A-3B-G-H]/2\}$	43.05	33.44	22.86
% 1-hexeno	$(H'/H'+E')/100$	<b>4.06</b>	<b>9.67</b>	<b>28.95</b>

IV. 15b,16,53

tétradas y pentadas con mayor contenido de 1-hexeno.



**Figura 26.** Espectros de los copolímeros de los ensayos 26 y 28.

Cuando se adicionan 2 mL de 1-hexeno la única triada que se detecta es la correspondiente a la configuración EHE por lo que en todo el material las unidades de 1-hexeno están aisladas por unidades de etileno. Además, para el copolímero del ensayo 26 sólo se detectan cuatro tipos de grupos  $\text{CH}_2$  en la cadena principal,  $\text{C}_{\delta+\delta+}$ ,  $\text{C}_{\alpha\delta+}$ ,  $\text{C}_{\beta\delta+}$  y  $\text{C}_{\gamma\delta+}$ , por lo que las unidades de 1-hexeno no solo estarán aisladas sino que la mínima distancia entre ellas será de al menos 5 enlaces. En cambio, para el ensayo 28, la aparición de señales correspondientes a la triada HHE indican que en este copolímero existen unidades de 1-hexeno contiguas en la cadena principal, no obstante, el entorno más frecuente sigue siendo la triada EHE. Las señales correspondientes a carbonos  $\text{C}_{\beta\beta}$  y  $\text{C}_{\gamma\gamma}$  de la triada EHE confirman que las ramificaciones *n*-butilo estarán mucho más cercanas en el copolímero correspondiente al ensayo 28 si se compara con la microestructura obtenida para el ensayo 26.

### 2.3. Bibliografía.

- (1) Collins, R. A.; Russell, A. F.; Mountford, P., *Appl. Petrochem. Res.*, **2015**, 5, 3, 153.
- (2) (a) Beckhaus, R. In *Metallocenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. (b) Chirik, P. J.; Bercaw, J. E. In *Metallocenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. (c) Halteman, R. L. In *Metallocenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. (d) Janiak, C. In *Metallocenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**. (e) Negishi, E. i.; Montchamp, J. L. *Metallocenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**.
- (3) Alt, H. G.; Milius, W.; Palackal, S. J., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 472, 1-2, 113.
- (4) Brintzinger, H. H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 12, 1368.
- (5) Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 18, 6255.
- (6) Razavi, A.; Peters, L.; Nafpliotis, L.; Den Dauw, D. K.; Atwood, J. L., *Macromol. Symp.*, **1995**, 89, 345.
- (7) Alt, H. G.; Koppl, A., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4, 1205.
- (8) Kretschmer, W. P.; Troyanov, S. I.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H., *Organometallics*, **1998**, 17, 3, 284.
- (9) Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Schumann, H.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 26, 8111.

- (10) (a) Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Swepston, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 26, 8091. (b) Stern, D.; Sabat, M.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 26, 9558.
- (11) (a) Alt, H. G., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1-2, 1. (b) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 11, 1143. (c) Wang, B. Q., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1-2, 242. (d) Ewen, J. A.; Elder, M. J.; Jones, R. L.; Haspeslagh, L.; Atwood, J. L.; Bott, S. G.; Robinson, K., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1991**, 48-9, 253. (e) Ewen, J. A.; Elder, M. J., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1993**, 66, 179.
- (12) Ewen, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 21, 6355.
- (13) (a) Wild, F.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H., *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 3, 233. (b) Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. R. W. P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 6, 507.
- (14) (a) Schnutenhaus, H.; Brintzinger, H. H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1979**, 18, 10, 777. (b) Smith, J. A.; Vorseyerl, J.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H., *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 173, 2, 175.
- (15) (a) Möhring, P. C.; Coville, N. J., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 479, 1-2, 1. (b) Thornberry, M. P.; Reynolds, N. T.; Deck, P. A.; Fronczek, F. R.; Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M., *Organometallics*, **2004**, 23, 6, 1333. (c) Kaminsky, W., *Dalton Trans.*, **1998**, 9, 1413. (d) Kaminsky, W.; Engehausen, R.; Zoumis, K.; Spaleck, W.; Rohrmann, J., *Makromol. Chem.*, **1992**, 193, 7, 1643. (e) Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R., *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, **1980**, 19, 5, 390. (f) Resconi, L.; Piemontesi, F.; Camurati, I.; Sudmeijer, O.; Nifant'ev, I. E.; Ivchenko, P. V.; Kuz'mina, L. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10, 2308. (g) Kaminsky, W., *Naturwissenschaften*, **1984**, 71, 2, 93. (h) Wild, F. R. W. P.; Wasiucionek, M.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H., *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 288, 1, 63.
- (16) Yang, X. X.; Zhang, Y.; Huang, J. L., *Appl. Organomet. Chem.*, **2007**, 21, 10, 870.
- (17) Polo-Ceron, D.; Gómez-Ruiz, S.; Ceballos-Torres, J.; Prashar, S.; Fajardo, M.; Reyes, M. L., *Polyhedron*, **2014**, 80, 129.
- (18) Warren, T. H.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Wibbeling, B., *Organometallics*, **2000**, 19, 2, 127.

- (19) (a) Cossee, P., *Tetrahedron Lett.*, **1960**, 12, 12. (b) Arlmann, E. J., *J. Catal.*, **1964**, 3, 89. (c) Arlmann, E. J.; Cossee, P., *J. Catal.*, **1964**, 3, 99. (d) Cossee, P., *J. Catal.*, **1964**, 3, 80.
- (20) (a) Lian, B.; Beckerle, K.; Spaniol, T. P.; Okuda, J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2007**, 46, 8507. (b) Grassi, A.; Zambelli, A.; Resconi, L.; Albizzati, E.; Mazzocchi, R., *Macromolecules*, **1988**, 21, 3, 617. (c) Asakura, T.; Nakayama, N.; Demura, M.; Asano, A., *Macromolecules*, **1992**, 25, 19, 4876.
- (21) (a) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4, 1253. (b) Coates, G. W., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4, 1223.
- (22) (a) Erker, G.; Nolte, R.; Tsay, Y. H.; Kruger, C., *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 5, 628. (b) Erker, G.; Nolte, R.; Aul, R.; Wilker, S.; Krueger, C.; Noe, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 20, 7594. (c) Erker, G.; Fritze, C., *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 2, 199. (d) Erker, G.; Mollenkopf, C., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 483, 1-2, 173.
- (23) Waymouth, R.; Pino, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 12, 4911.
- (24) (a) Hauptman, E.; Waymouth, R. M.; Ziller, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 46, 11586. (b) Gauthier, W. J.; Collins, S., *Macromolecules*, **1995**, 28, 11, 3779. (c) Gauthier, W. J.; Corrigan, J. F.; Taylor, N. J.; Collins, S., *Macromolecules*, **1995**, 28, 11, 3771.
- (25) (a) Resconi, L.; Jones, R. L.; Rheingold, A. L.; Yap, G. P. A., *Organometallics*, **1996**, 15, 3, 998. (b) Resconi, L.; Piemontesi, F.; Franciscono, G.; Abis, L.; Fiorani, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3, 1025. (c) Sini, G.; Macgregor, S. A.; Eisenstein, O.; Teuben, J. H., *Organometallics*, **1994**, 13, 4, 1049.
- (26) Resconi, L.; Piemontesi, F.; Camurati, I.; Balboni, D.; Sironi, A.; Moret, M.; Rychlicki, H.; Zeigler, R., *Organometallics*, **1996**, 15, 23, 5046.
- (27) Kaminsky, W.; Ahlers, A.; Mollerlindenhof, N., *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 9, 1216.
- (28) Christoffers, J.; Bergman, R. G., *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 270, 1-2, 20.
- (29) Skupinska, J., *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 613.
- (30) Janiak, C., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1-2, 66.
- (31) (a) Köppl, A.; Alt, H. G., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2000**, 154, 1-2, 45. (b) Benvenuti, F.; Carlini, C. A.; Marchionna, M.; Patrini, R.; Galletti, A. M. R.; Sbrana, C., *Appl.*



- Catal. A-Gen.*, **2000**, 199, 1, 123. (c) Carlini, C.; Marchionna, M.; Patrini, R.; Galletti, A. M. R.; Sbrana, G., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2001**, 216, 1-2, 1.
- (32) (a) *Homogeneous Catalysis, The Applications and Chemistry by Soluble Transition Metal Complexes*, 2nd Ed Willey ed.; Parshall, G. W.; Ittel, S. D., Eds.: New York, **1992**. (b) Keim, W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 48, 12492.
- (33) (a) Nifant'ev, I. E.; Vinogradov, A. A.; Ivchenko, P. V., *Catal. Commun.*, **2016**, 79, 6. (b) Wang, Y.; Huang, W. Z.; Ma, H. Y.; Huang, J. L., *Polyhedron*, **2014**, 76, 81. (c) Huang, W. Z.; Wang, Y.; Ma, H. Y.; Huang, J. L., *Appl. Organomet. Chem.*, **2014**, 28, 6, 413.
- (34) (a) Hungenberg, K. D.; Kerth, J.; Langhauser, F.; Müller, H. J.; Müller, P., *Angew. Makromol. Chem.*, **1995**, 227, 159. (b) Janiak, C.; Lange, K. C. H.; Marquardt, P., *Macromol. Rapid Commun.*, **1995**, 16, 9, 643. (c) Thiele, S.; Erker, G.; Fritze, C.; Psiorz, C.; Frohlich, R., *Z. Naturforschung B.*, **1995**, 50, 6, 982. (d) Kaminsky, W.; Ahlers, A.; Möller-Lindenhof, N., *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 9, 1216. (e) Janiak, C.; Blank, F., *Macromol. Symp.*, **2006**, 236, 1, 14. (f) Breuil, P. A. R.; Magna, L.; Olivier-Bourbigou, H., *Catal. Lett.*, **2015**, 145, 1, 173.
- (35) (a) Klabunde, U.; Ittel, S. D., *J. Mol. Catal.*, **1987**, 41, 123. (b) Klabunde, U.; Mulhaupt, R.; Herskovitz, T.; Janowicz, A. H.; Calabrese, J.; Ittel, S. D., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1987**, 25, 1989. (c) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6414. (d) Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4049. (e) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D., *J. Chem. Commun.*, **1998**, 849. (f) Coates, G. W.; Hustad, P. D.; Reinartz, S., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 2237. (g) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 429. (h) Chen, E. Y. X.; Marks, T., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1391. (i) Tullo, A. H., *Chem. Eng. News*, **2001**, 43, 38.
- (36) (a) Shiono, T.; Soga, K., *Macromolecules*, **1992**, 25, 13, 3356. (b) Pearson, D. S.; Fetters, L. J.; Younghouse, L. B.; Mays, J. W., *Macromolecules*, **1988**, 21, 2, 478.
- (37) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **1999**, 38, 4, 428.

- (38) (a) Kaminsky, W.; Kulper, K.; Niedoba, S., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1986**, 3, 377. (b) Janiak, C.; Lange, K. C. H.; Marquardt, A. P.; Kruger, R. P.; Hanselmann, R., *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, 203, 1, 129.
- (39) McKnight, A. L.; Waymouth, R. M., **1998**, 98, 2587.
- (40) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mulhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1143.
- (41) (a) Coates, G. W., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1223. (b) Keim, W.; Kowaldt, F. H.; Goddard, R.; Kruger, C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, 17, 466. (c) Starzewski, K. A. O.; Witte, J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 599.
- (42) Bergman, R. G.; Christoffers, J., *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 270, 20.
- (43) (a) Harvey, B. G.; Meylemans, H. A., *Green Chem.*, **2014**, 16, 2, 770. (b) Park, J. H.; Jang, Y. E.; Jeon, J. Y.; Go, M. J.; Lee, J.; Kim, S. K.; Lee, S. I.; Lee, B. Y., *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 26, 10132.
- (44) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K., *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1, 283.
- (45) (a) Quinn, F. A.; Mandelkern, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 13, 3178. (b) Flory, P. J.; Chiang, R.; Ciferri, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 5, 1023. (c) Immergut, E. H.; Grulke, E. A., *Polymer Handbook 4th Ed.*, **1999**,
- (46) (a) Usami, T.; Takayama, S., *Macromolecules*, **1984**, 17, 1756. (b) Cuomo, C.; Milione, S.; Grassi, A., *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, 27, 8, 611.
- (47) Capacchione, C.; De Carlo, F.; Zannoni, C.; Okuda, J.; Proto, A., *Macromolecules*, **2004**, 37, 24, 8918.
- (48) Tsukahara, T.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F., *Organometallics*, **1997**, 16, 15, 3303.
- (49) Sattler, A.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., *Organometallics*, **2013**, 32, 23, 6899.
- (50) McKnight, A. L.; Waymouth, R. M., *Chem. Rev.*, **1998**, 98,
- (51) (a) Randall, J. C., *Polymer Sequence Determination.*, 1st Ed. Academic Press, Inc. New York, EEUU., **1977**. (b) Michiue, K.; Jordan, R. F., *Macromolecules*, **2003**, 36, 26, 9707. (c) De Pooter, M.; Smith, P. B.; Dohrer, K. K.; Bennett, K. F.; Meadows, M. D.; Smith, C. G.; Schouwenaars, H. P.; Geerards, R. A., *J. Appl. Pol. Sc.*, **1991**, 42, 2, 399.
- (52) Nomura, K.; Patamma, S.; Matsuda, H.; Katao, S.; Tsutsumi, K.; Fukuda, H., *RSC Adv.*, **2015**, 5, 79, 64503.
- (53) (a) Hanaoka, H.; Hino, T.; Nabika, M.; Kohno, T.; Yanagi, K.; Oda, Y.; Imai, A.; Mashima, K., *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 21, 4717. (b) Nomura, K.; Liu, J.

Y.; Padmanabhan, S.; Kitiyanan, B., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2007**, 267, 1-2, 1. (c)  
Park, H. W.; Chung, J. S.; Lim, S. S.; Song, I. K., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2007**, 264, 1-2, 202.



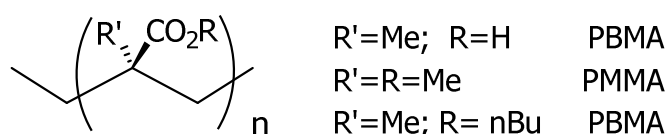
## Capítulo 3.

### *Polimerización de metílmétacrílico (MMA).*



### 3.1. Antecedentes bibliográficos.

El polimetilmetacrilato (PMMA) es uno de los polímeros acrílicos más utilizados en la actualidad. La presencia de grupos ésteres en su estructura le confieren propiedades superficiales y mecánicas que lo hacen altamente funcional (figura 1). La mejor resistencia, dureza, transparencia óptica así como su mejor procesabilidad a nivel industrial hacen del PMMA un material idóneo para reemplazar cristales, construir mobiliario y para aplicaciones médicas en prótesis o lentes intraoculares.<sup>1</sup>



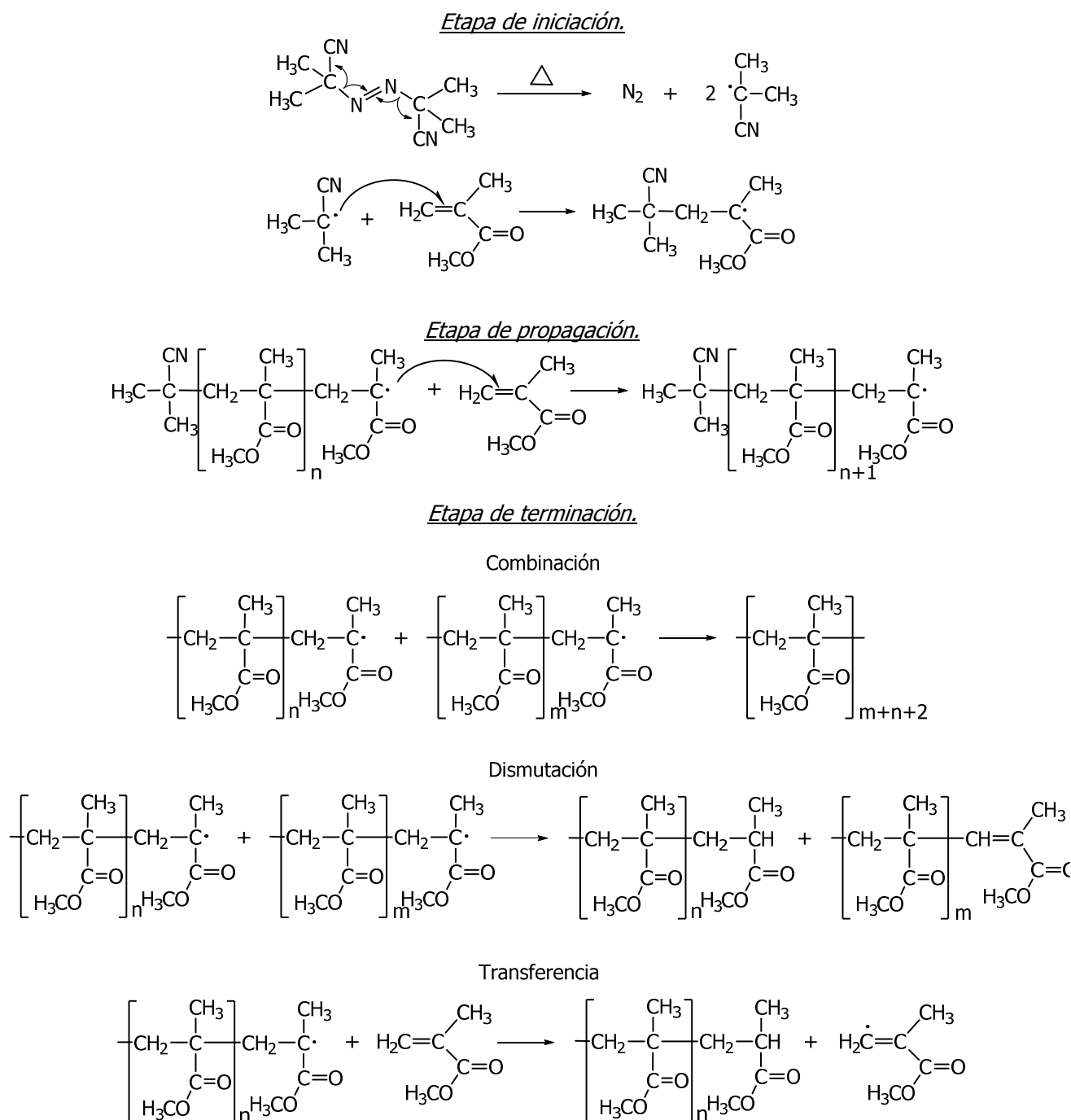
**Figura 1.** Estructura general de un polímero acrílico.

Desde el punto de vista medio ambiental el PMMA posee la ventaja de ser un material totalmente reconvertible. Mediante pirólisis es posible depolimerizar PMMA y obtener el MMA monomérico con un rendimiento cercano al 100 %.<sup>2</sup> Esta característica facilita el reciclaje de este polímero minimizando su impacto ambiental y evitando que se acumule en el medio ambiente generando problemas de contaminación similares a los ya mencionados para las poli- $\alpha$ -olefinas.

La producción a gran escala de PMMA ha dado lugar a una importante industria que mueve alrededor de 300 millones de dólares anuales. Actualmente se comercializa bajo nombres comerciales como: Oroglas, Perspex, Altuelas, Pexiglas, entre otros.<sup>3</sup> Existen varias vías para preparar PMMA: radicalica,<sup>4</sup> aniónica,<sup>4</sup> por transferencia de grupo (GTP)<sup>5</sup> y recientemente se ha descrito la polimerización por pares frustrados de Lewis (LPP).<sup>6</sup> El mecanismo de polimerización determina, en cada caso, la estructura y las propiedades del PMMA que se obtiene. A continuación se describen cada una de estas vías de síntesis, haciendo hincapié en los mecanismos por transferencia de grupo (GTP) y en la polimerización por pares frustrados de Lewis (LPP) por involucrar a catalizadores organometálicos similares a los descritos por nuestro grupo de investigación.

### 3.1.1. Polimerización por vía radicalica.

La polimerización a través de radicales es uno de los procedimientos más conocidos en la industria de materiales. Para el MMA se emplea desde 1933, cuando la compañía Rohm & Haas comenzó a producir y comercializar PMMA a gran escala con el nombre de Plexiglas.<sup>7</sup> La iniciación en este tipo de polimerización depende de una especie radicalica que se genera in situ (esquema 1).



**Esquema 1.** Mecanismo de polimerización de MMA vía radicalica.

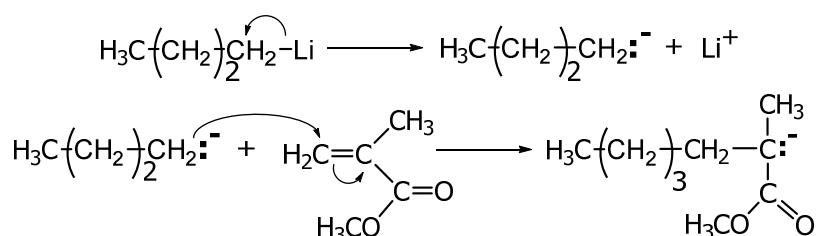


El iniciador, una sustancia que se disocia fácilmente para dar fragmentos radicálicos por vía térmica o lumínica, es el encargado de reaccionar con la primera molécula de MMA y generar una nueva especie radicalica (esquema 1). Este nuevo radical continúa incorporando moléculas de monómero haciendo crecer la cadena de PMMA en una etapa conocida como propagación. La terminación del proceso se produce por reacciones de combinación, dismutación o transferencia similares a los que se muestran en el esquema 1. El PMMA que se obtiene por vía radicalica es generalmente sindiotáctico, pero poco estereoregular y con un amplio rango de pesos moleculares.

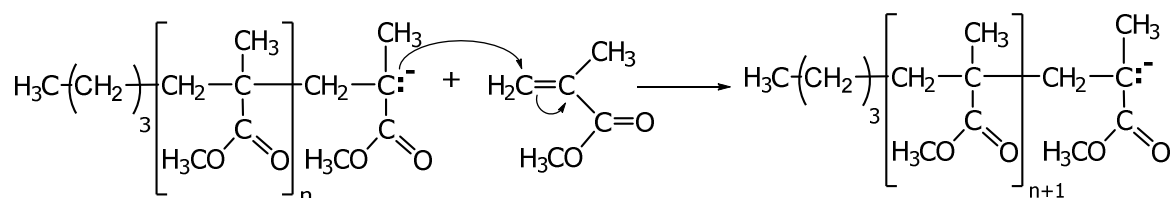
### 3.1.2. Polimerización de MMA por vía aniónica.

La polimerización aniónica también transcurre de manera general con iniciadores, principalmente, aniones que provienen de alquilos de litio o reactivos de Grignard como  $\text{BuMgBr}$ . Este mecanismo comienza con un ataque nucleofílico por parte del iniciador a uno de los carbonos del doble enlace del monómero, el resultado es una nueva especie aniónica que seguirá polimerizando e incorporando nuevas unidades de MMA durante la etapa de propagación (esquema 2).

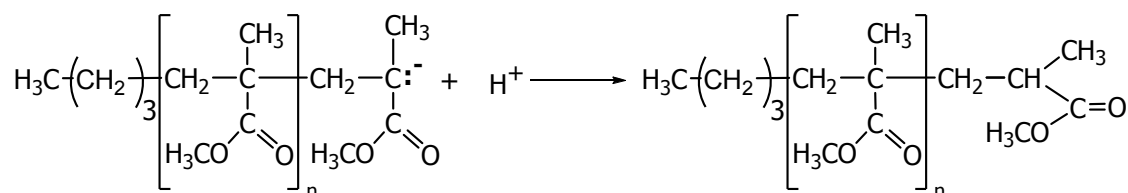
#### Etapa de iniciación.



#### Etapa de propagación.



#### Etapa de terminación.



**Esquema 2.** Polimerización aniónica de MMA.

La continua formación de nuevas especies aniónicas activas durante la propagación determina el crecimiento infinito de la cadena polimérica en ausencia de agentes externos. Esta característica hace que estos sistemas sean conocidos como "sistemas de polimerización viva", la desactivación de la especie aniónica sólo se realiza por adición de HCl o NaCl a la mezcla de reacción al tiempo de polimerización deseado.

La tacticidad de PMMA que se obtiene por vía aniónica depende en gran medida de las condiciones de reacción y la naturaleza del catión que acompaña al anión iniciador, sólo a baja temperatura es posible obtener PMMA estereoregular.<sup>8</sup>

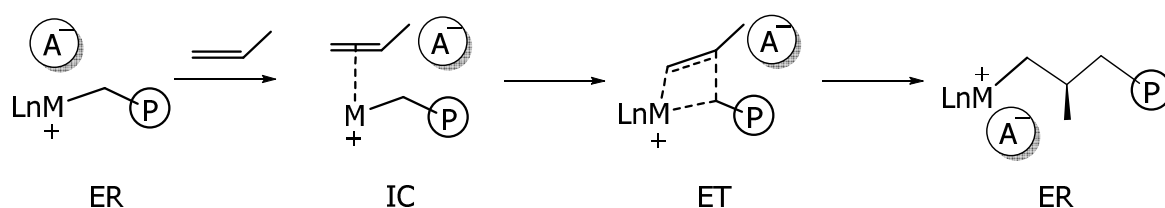
### **3.1.3. Polimerización de MMA mediante procesos de coordinación-adición (GTP).**

Los primeros trabajos de polimerización de MMA con catalizadores organometálicos se deben a Farnham y Hertler en 1988. Los complejos empleados fueron metalocenos del grupo IV de fórmula general  $\text{Cp}_2\text{MCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ . El principal inconveniente encontrado para estos catalizadores fue la amplia distribución de pesos moleculares de los polímeros que generaban ( $\text{PDI} = 3.14\text{-}4.30$ ).<sup>5a</sup>

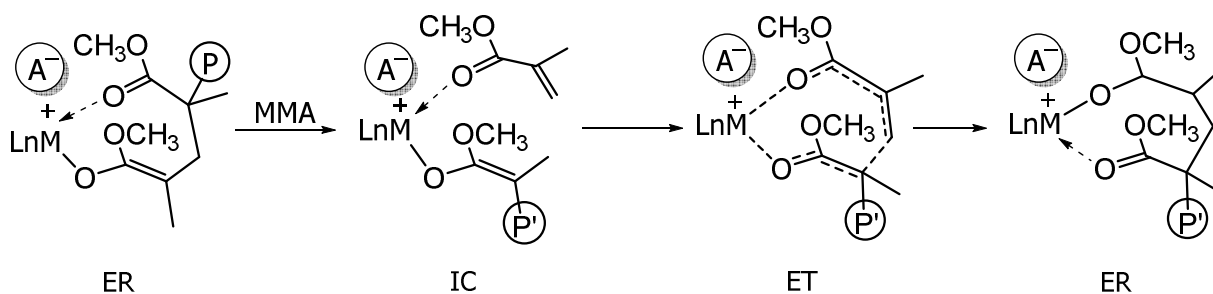
Posteriormente, dos trabajos descritos en 1992, fueron los primeros ejemplos de polimerizaciones vivas y controladas de monómeros acrílicos por catalizadores de tipo metaloceno.<sup>5b,c</sup> En el primero Yasuda y colaboradores estudiaron sistemas monometálicos de tipo lantanoceno, como el dímero  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm-H}]_2$ .<sup>5b</sup> En el segundo Collins y Ward describieron un sistema bimetálico donde participaban dos metalocenos del grupo IV, uno de naturaleza catiónica como el  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{THF})]^+[\text{BPh}_4]^-$  y otro neutro como el  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ .<sup>5c</sup> Ambos sistemas eran capaces de polimerizar con una alta conversión y generar PMMA de alto peso molecular y polidispersidades estrechas ( $\text{PDI} = 1.2\text{-}1.4$ ), mejorando los resultados obtenidos por Farnham y Hertler con los metalocenos tipo enlolato.<sup>5a-c</sup>

El hecho de que metalocenos neutros del grupo III o catiónicos del grupo IV, a pesar de su deficiencia electrónica, resultarán activos en la polimerización de olefinas polares como el MMA planteó dudas razonables sobre el mecanismo por el que ocurría este proceso.<sup>1b,5c,9</sup> En la polimerización de  $\alpha$ -olefinas con catalizadores tipo metaloceno había sido descrito el mecanismo "Cossee-Arlman",<sup>10</sup> sin embargo, la extrema naturaleza oxofílica de los metales del grupo IV hacía poco probable que se pudieran coordinar e insertar sucesivamente moléculas polares como el MMA.

Las diferencias entre ambos procesos de polimerización han sido objeto de estudio en numerosas ocasiones demostrándose que la polimerización de MMA transcurre por un mecanismo de transferencia de grupo (GTP) <sup>1a,5b-g,8b,11</sup> y no por coordinación-inserción como ocurre en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas.<sup>10</sup> Las especies activas en ambos procesos son complejos catiónicos que se encuentran en disolución como un par iónico de contacto o totalmente disociado. La diferente naturaleza de los monómeros es lo que provoca que los mecanismos de polimerización sean distintos (esquema 3).



Mecanismo de polimerización de  $\alpha$ -olefinas.



Mecanismo de polimerización de olefinas polares como el MMA.

**Esquema 3.** *Mecanismos generales de polimerización de  $\alpha$ -olefinas y MMA con catalizadores organometálicos.*

La polimerización de  $\alpha$ -olefinas comienza cuando el anión débilmente coordinado es desplazado de la esfera de coordinación del metal en la especie en reposo (ER), el hueco de coordinación es ocupado por una molécula de  $\alpha$ -olefina que se coordina al metal a través de su doble enlace creando un intermedio de coordinación (IC). La polimerización continúa con la formación de un estado de transición de 4 centros (ET) y termina con la inserción de la unidad monomérica a la cadena de polímero. La especie resultante tiene la misma naturaleza de la ER inicial y es la que continúa con la polimerización.<sup>8b,12</sup>

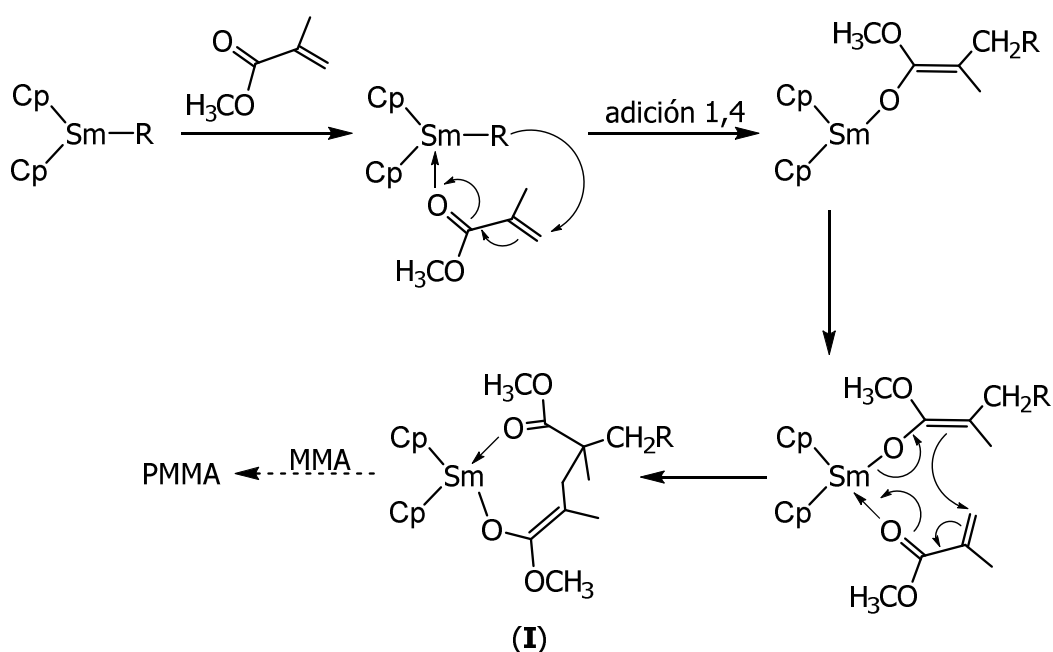
Sin embargo, cuando el monómero es una olefina polar como el MMA la ER se corresponde con un catión que tiene coordinado un anillo quelato de 8 miembros. La aproximación de una nueva molécula de MMA provoca la apertura de este anillo y se

genera el intermedio de coordinación (IC) donde el nuevo monómero se encuentra coordinado al metal a través del grupo carbonílico. Esta situación de coordinación favorece la formación de un estado de transición de ocho centros similar al del ER antes descrito. La adición 1,4 intermolecular a partir de este ET (complejo metal-enolato) finaliza el proceso generando una nueva especie ER que continúa la polimerización.<sup>5f,8b</sup>

Existen descritos varios mecanismos de polimerización de MMA que siguen un mecanismo de coordinación-adición 1,4. A continuación se describen con mayor detalle teniendo en cuenta si son monometálicos o bimetálicos, así como la naturaleza del cocatalizador y de la especie sobre la que crece la cadena de PMMA.

#### A) Mecanismo de polimerización de MMA monometálico.

El mecanismo monometálico fue descrito por Yasuda y colaboradores para metallocenos de metales del grupo III (esquema 4). La detección del intermedio de reacción **I** permitió establecer este mecanismo y probar la naturaleza monometálica del mismo.<sup>5b</sup>



**Esquema 4.** Mecanismo de polimerización de MMA monometálico.

El primer paso de este mecanismo (esquema 4) es la coordinación del MMA al centro metálico a través del átomo de oxígeno carbonílico. A continuación se produce una reacción de adición de Michael donde el grupo R del catalizador ataca al grupo  $\text{CH}_2$  del monómero coordinado generando una especie enolato. La repetición sucesiva de estos pasos de coordinación y adición sobre la nueva especie enolato es lo que hace que crezca

la cadena de PMMA. La terminación de este proceso se da normalmente por reacción de las especies activas con una disolución de metanol acidificado que se adiciona al sistema al tiempo de reacción deseado.

### ***B) Mecanismos de polimerización de MMA bimetálicos.***

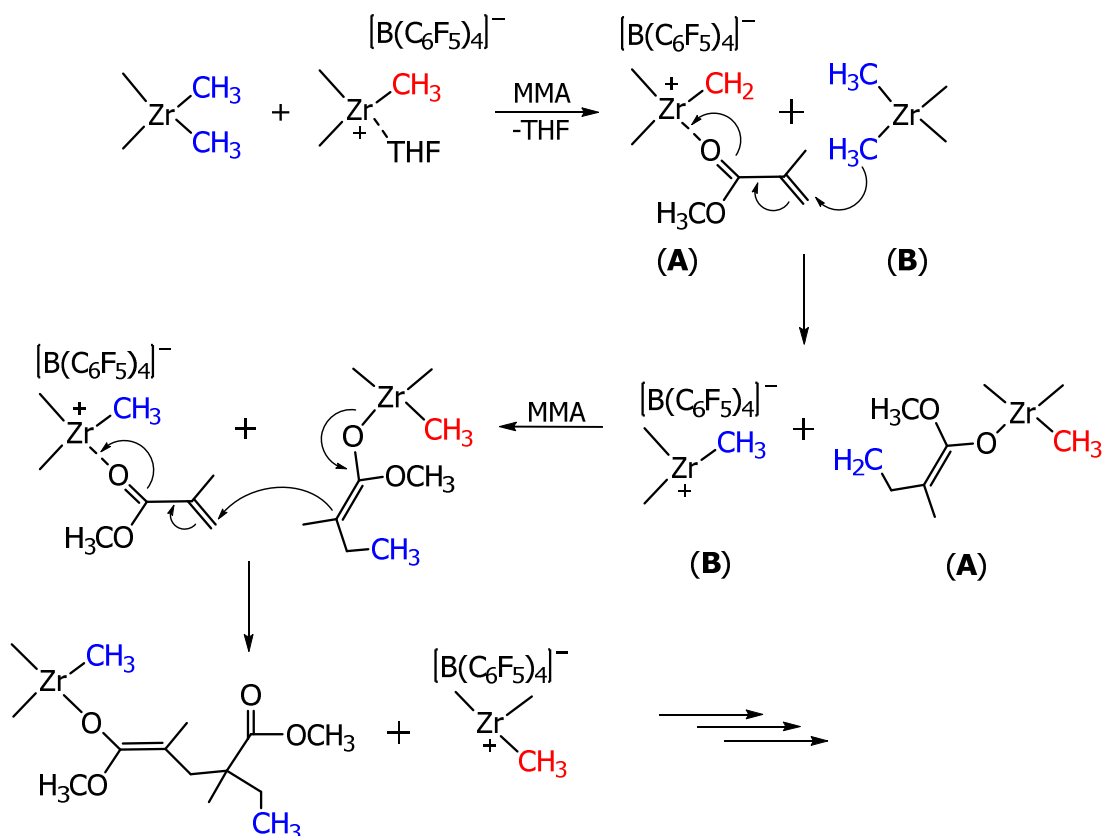
Para los mecanismos bimetálicos las especies activas y el mecanismo por el que transcurre la polimerización dependerán del cocatalizador empleado. Los cocatalizadores más empleados son ácidos de Lewis como:  $B(C_6F_5)_3$ ,  $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$  o  $Al(C_6F_5)_3$ .

#### ***B.1) Mecanismo bimolecular activado con $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ o $B(C_6F_5)_3$***

El primero de los mecanismos bimetálicos fue descrito por Collins en el año 1992 y participan dos zirconocenos, una especie catiónica que se genera previamente por reacción del  $Cp_2ZrMe_2$  con un equivalente de  $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$  y otra neutra,  $Cp_2ZrMe_2$ , (esquema 5).<sup>5c</sup>

Según Collins la polimerización comienza cuando el monómero se coordina al complejo catiónico (etapa de iniciación). Posteriormente, un grupo  $CH_3$  del complejo neutro **B** ataca al  $CH_2$  del MMA coordinado al centro metálico **A**, transformando al complejo catiónico inicial **A** en un enolato neutro. El nuevo derivado catiónico **B** queda disponible para coordinar otra molécula de MMA. El ataque del grupo enolato de la nueva especie neutra **A** al aducto formado por **B** y el MMA provoca la incorporación del monómero a la cadena y el crecimiento del polímero.

Durante la propagación este proceso se repite sucesivamente formándose la cadena de PMMA. Esta propuesta de mecanismo fue avalada por posteriores trabajos de Collins con otras especies dinucleares de zirconio como  $[(Cp^*_2ZrMe)_2(\mu-O)]$ .<sup>13</sup>



**Esquema 5.** Mecanismo bimolecular activado con  $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ .

Existen varios ejemplos de complejos del tipo metalloceno catiónicos de metales del grupo IV que son capaces de polimerizar MMA en ausencia de un complejo neutro que actúe como iniciador.<sup>5e,11a,11c,14</sup> En estas condiciones, la actividad catalítica de los complejos catiónicos de metales del grupo IV se justifica a través del mecanismo descrito por Yasuda para los complejos lantanoceno ya que son isolobulares con ellos, no obstante, los mejores valores de actividad catalítica se alcanzan cuando la polimerización de MMA transcurre según el mecanismo bimetálico.<sup>8b,13,15</sup>

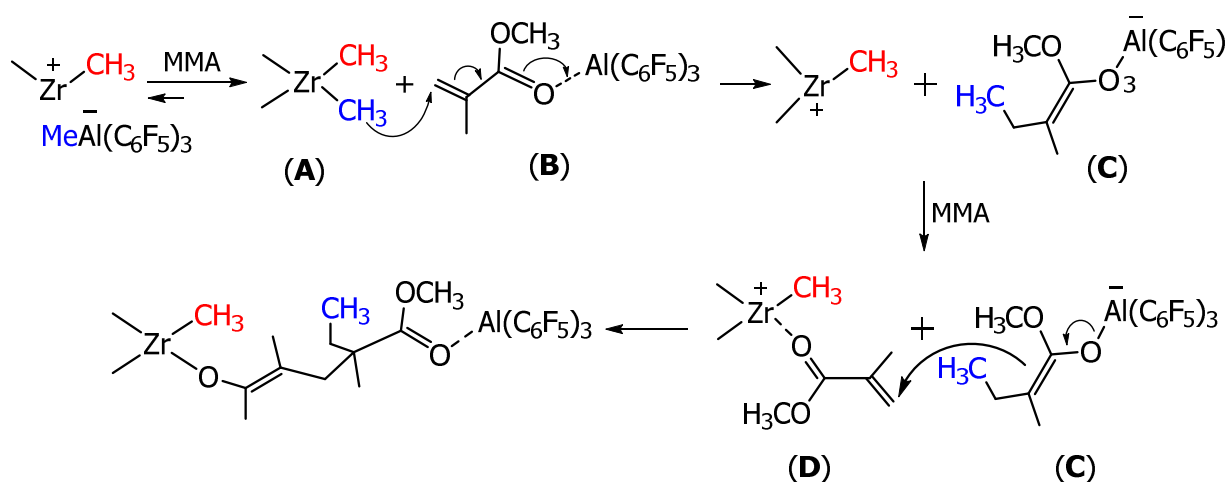
Por otra parte, Chen y colaboradores encontraron que la naturaleza y la cantidad del cocatalizador influían de manera radical en la tacticidad del polímero y por tanto en el mecanismo de reacción.<sup>1a,5f,8b,14c,16</sup> Estos estudios confirman que un mismo precatalizador puede polimerizar MMA con distinta tacticidad si se emplean distintos cocatalizadores en la formación de la especie activa. Cuando se emplea el  $B(C_6F_5)_3$  como cocatalizador el PMMA aislado es isotáctico y la variación de la estructura del catalizador influye significativamente en la tacticidad del polímero. Esta relación entre la simetría del catalizador y la tacticidad del polímero indica que el proceso catalítico es controlado por un mecanismo de control de sitio. En cambio, si el precursor catalítico es activado con

$\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  se origina un PMMA sindiotáctico, donde la tacticidad del polímero presenta una escasa dependencia de la naturaleza y simetría del catalizador lo que apunta a un mecanismo de control de final de cadena.<sup>5f,14c,16</sup>

La explicación a los cambios de tacticidad y a los distintos mecanismos de control de la polimerización resultó ser la distinta naturaleza de las especies sobre la que crece la cadena de polímero.<sup>5f,14c,16</sup>

### B.2) Mecanismo bimolecular activado con $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

Cuando se utiliza  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  como cocatalizador el crecimiento de la cadena de PMMA se realiza sobre una especie metalenolato similar a la que se muestra en el esquema 5.<sup>5c,11a</sup> En cambio, si se emplea como cocatalizador  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , el mayor carácter oxófilo del aluminio con respecto al boro, hace que el mecanismo de polimerización sea distinto (esquema 6). En estos casos la adición del MMA al medio de reacción provoca la formación del aducto  $\text{MMA-Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , **B**, regenerando la especie neutra inicial **A**. El ataque nucleofílico de uno de los grupos metilo del complejo neutro **A** genera la especie enoaluminato **C**. Esta especie **C** es la responsable del crecimiento de la cadena mediante una adición de Michael entre ella y la especie catiónica de zirconio **D** que tiene a la molécula de MMA coordinada.



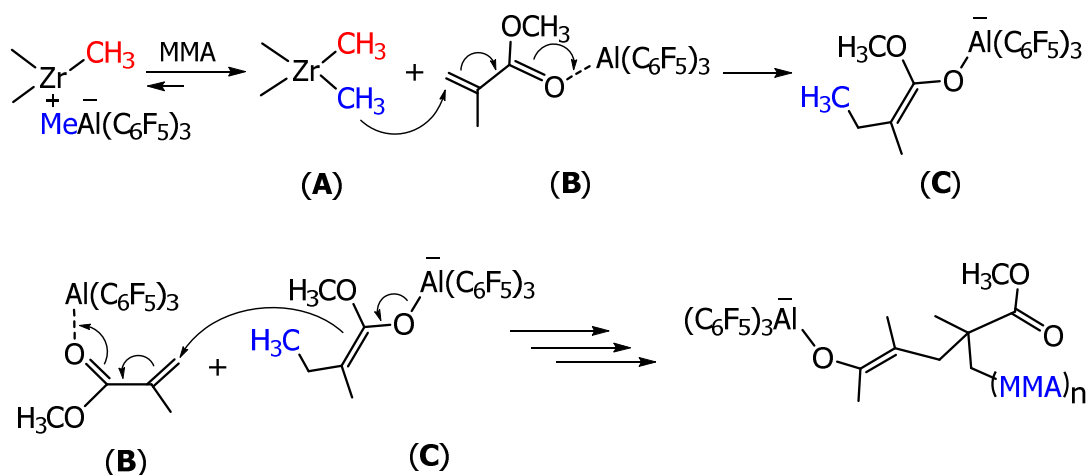
**Esquema 6.** Mecanismo bimolecular activado con  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

Por tanto, la mayor diferencia entre este mecanismo bimetalico (esquema 6) y el anterior descrito para sistemas activados por  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (esquema 5) está en las especies metálicas que intervienen en la adición de Michael que hace crecer la cadena. Cuando el

cocatalizador empleado es el  $B(C_6F_5)_3$  la cadena crece entre el complejo de zirconio enolato neutro y el complejo de zirconio catiónico con MMA coordinado (esquema 5), mientras que si el sistema está activado por  $Al(C_6F_5)_3$  este crecimiento se produce entre la especie de zirconio **D** y el enoaluminato **C** (esquema 6).

B.3) Mecanismo bimolecular para especies propagadoras tipo enoaluminato.

No obstante, ninguno de estos mecanismos explica los cambios de tacticidad, velocidad de reacción y rendimiento de algunos sistemas catalíticos cuando se empleaban cantidades no estequiométricas de  $Al(C_6F_5)_3$  para generar la especie activa.<sup>1a,17</sup> La justificación a este comportamiento es el mecanismo de reacción que se muestra en el esquema 7 y es característico para sistemas donde el carácter oxófilo del  $Al(C_6F_5)_3$  hacia el MMA supera al que presenta el catión zirronoceno.



**Esquema 7.** Mecanismo bimolecular para especies propagadoras tipo enoaluminato.

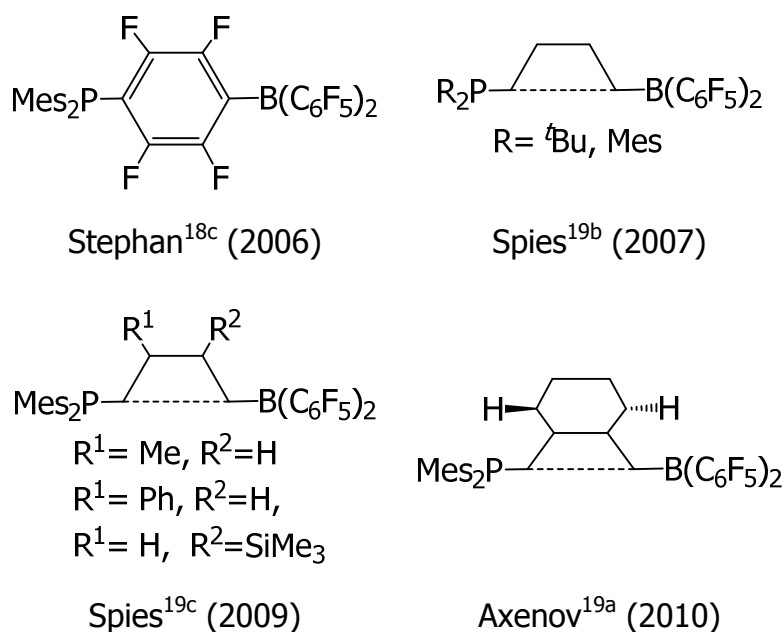
Este mecanismo bimolecular (esquema 7) coincide hasta la formación de la especie enoaluminato **C** con el mecanismo propuesto para sistemas activados con  $Al(C_6F_5)_3$  (esquema 6). La diferencia en estos mecanismos de reacción radica en la función que tiene el complejo organometálico. En el mecanismo de reacción descrito en el esquema 7 el complejo organometálico actúa como iniciador aportando el primer grupo alquilo que ataca al  $CH_2$  del monómero coordinado al átomo de aluminio en el aducto **B**, generando la especie enoaluminato **C**.<sup>1a,5f,8b</sup> Sin embargo, en el mecanismo del esquema 6 el complejo organometálico es parte activa en el proceso de polimerización, interviniendo en el crecimiento de la cadena de PMMA. Posteriores experimentos realizados con otros



iniciadores como  $t\text{BuLi}$ ,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{OLi}$  y complejos de metales del grupo V confirmaron el mecanismo de especies propagadoras tipo enoaluminato del esquema 7.<sup>1a,17</sup>

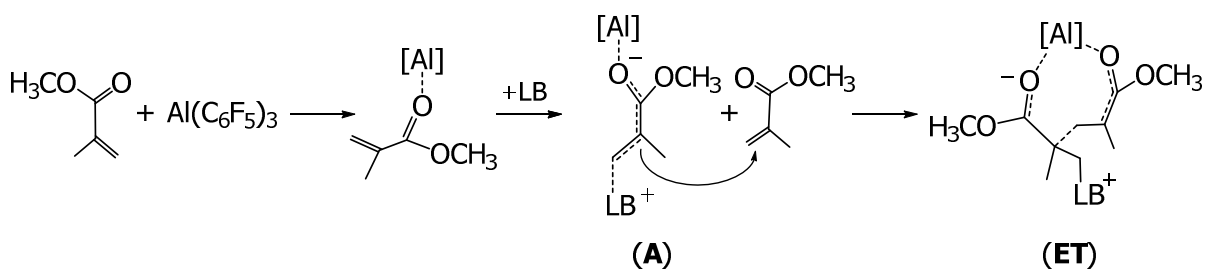
### 3.1.4. Polimerización de MMA por pares frustrados de Lewis (FLP).

Recientemente han sido descritos otros derivados iónicos capaces de polimerizar MMA, estos sistemas activos son pares frustrados de Lewis (FLP). Los primeros FLP fueron descritos por Stephan y Erker como pares de ácido de Lewis (LA) y base de Lewis (LB) estéricamente impedidos. Su gran versatilidad química ha despertado un enorme interés en los últimos años empleándose en la activación de moléculas pequeñas, catálisis, etc.<sup>18</sup> En los FLP los ácidos de Lewis más empleados son  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y las bases de Lewis son fosfinas como  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  o  $\text{PMes}_3$  ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) (figura 2).<sup>18c,19</sup>

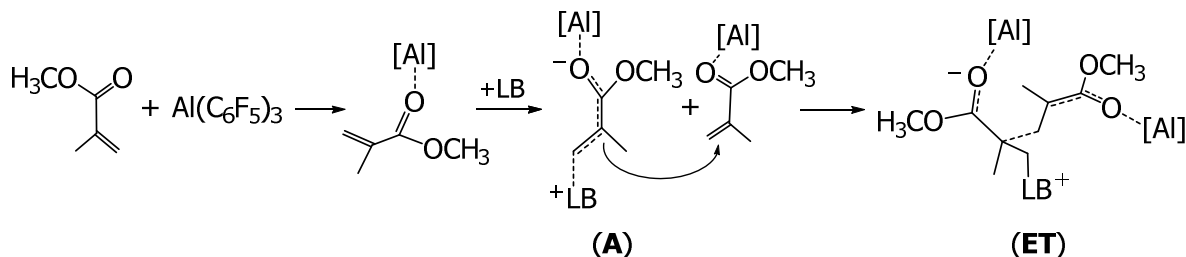


**Figura 2.** Ejemplos de pares frustrados de Lewis.

El mecanismo de polimerización que se ha planteado para los FLP en la polimerización de MMA (Lewis Pair Polymerization, LPP) se basa en estudios que combinan cálculos teóricos realizados con pares de Lewis, donde LB =  $\text{P}^t\text{Bu}_3$ ,  $\text{PMes}_3$ ,  $\text{PPh}_3$  y LA =  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , y evidencias experimentales del proceso catalizado por estos FLP.<sup>6a,18b</sup> En estos estudios el mecanismo comienza con la coordinación del MMA al aluminio del  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  formando un aducto Al-MMA (esquema 8), posteriormente la reacción de este aducto con las distintas bases forma la especie considerada como especie activa (**A**) del mecanismo propuesto (esquema 8).<sup>6a,18b</sup>



**A. Mecanismo monometálico.** <sup>6a,18b</sup>



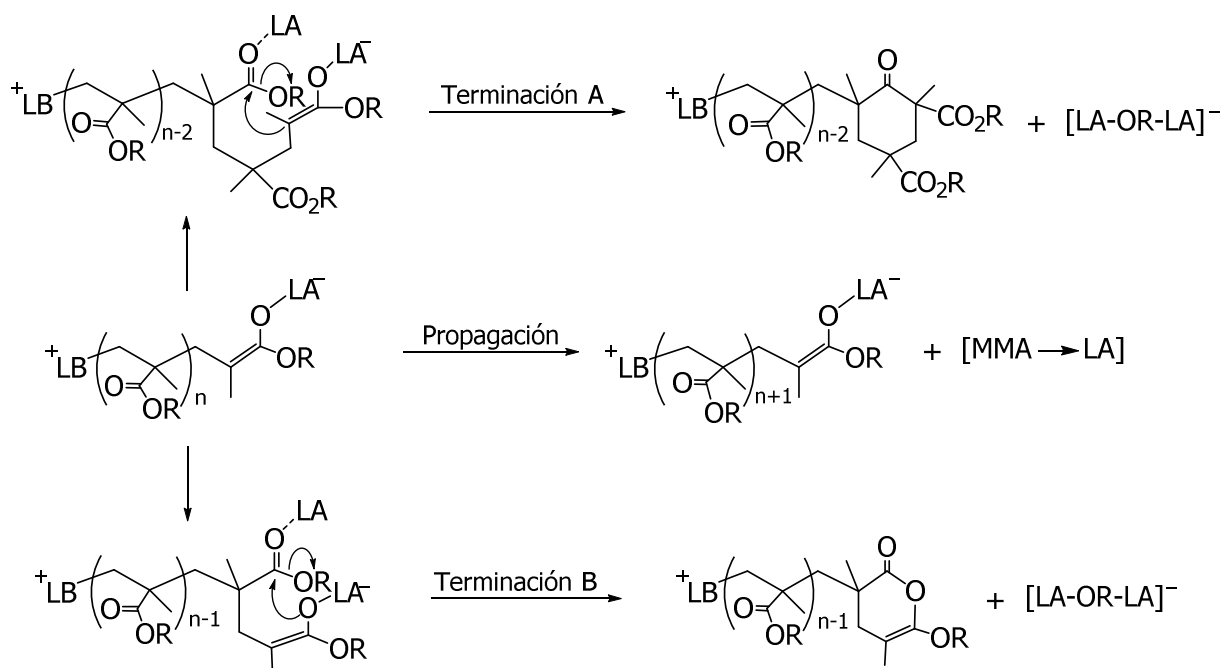
**B. Mecanismo bimetalico.** <sup>6a,18b</sup>

**Esquema 8.** Mecanismo de polimerización de MMA (Lewis Pair Polymerization, LPP) propuesto para los pares frustrados de Lewis (FLP). <sup>6a,18b</sup>

Para la reacción de la especie activa **A** con el monómero se han considerado dos posibles mecanismos, ambos energéticamente favorables (esquema 8). El mecanismo monometálico donde la reacción de la especie activa **A** con una molécula de MMA genera el **ET** y el mecanismo bimetalico donde la formación del **ET** se debe a la reacción de la especie activa **A** con una molécula activada de MMA, aducto Al-MMA. En el mecanismo bimetalico el estado de transición (**ET**) está más impedido estéricamente aunque la menor distancia entre los átomos de C que forman el nuevo enlace compensa el aumento de la energía que provoca la geometría del **ET**. El siguiente paso estudiado en estos trabajos es la propagación, para todos los FLP considerados se estudió la adición de una nueva molécula de MMA, mecanismo monometálico, o de una molécula de MMA activada, aducto Al-MMA, mecanismo bimetalico. Los cálculos realizados para ambos mecanismos indican que la adición de una molécula de MMA activada está altamente favorecida por lo que es de esperar que el mecanismo bimetalico sea el más adecuado. <sup>6a,18b</sup>

Las dos posibles reacciones de terminación descritas para este tipo de polimerización son una reacción de ciclación intramolecular que ocurre entre el antepenúltimo grupo de la cadena de MMA y el O del grupo éster-enolato activo unido al LA generando un terminal cíclico β-cetoéster (esquema 9), esta reacción ya ha sido observada en la polimerización de acrilatos por catalizadores tipo metalloceno<sup>20</sup> y en procesos catalíticos por vía

aniónica.<sup>21</sup> La segunda reacción de terminación propuesta consiste en un ataque nucleofílico del grupo éster-enolato unido al LA al penúltimo átomo de C del grupo éster de la cadena lo que genera un grupo terminal  $\delta$ -valerolactona (esquema 9), este grupo terminal ha sido descrito para la polimerización de MMA catalizada por el par iónico  $\text{NHO}/\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .<sup>6e</sup>

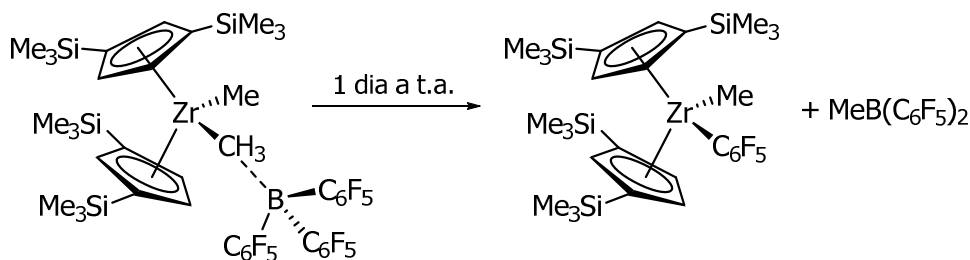


**Esquema 9.** Reacciones de propagación y terminación propuestas para la polimerización de metacrilatos catalizada por pares de Lewis.<sup>6c</sup>

### 3.1.5. Procesos de desactivación más comunes para complejos catiónicos de metales del grupo IV.

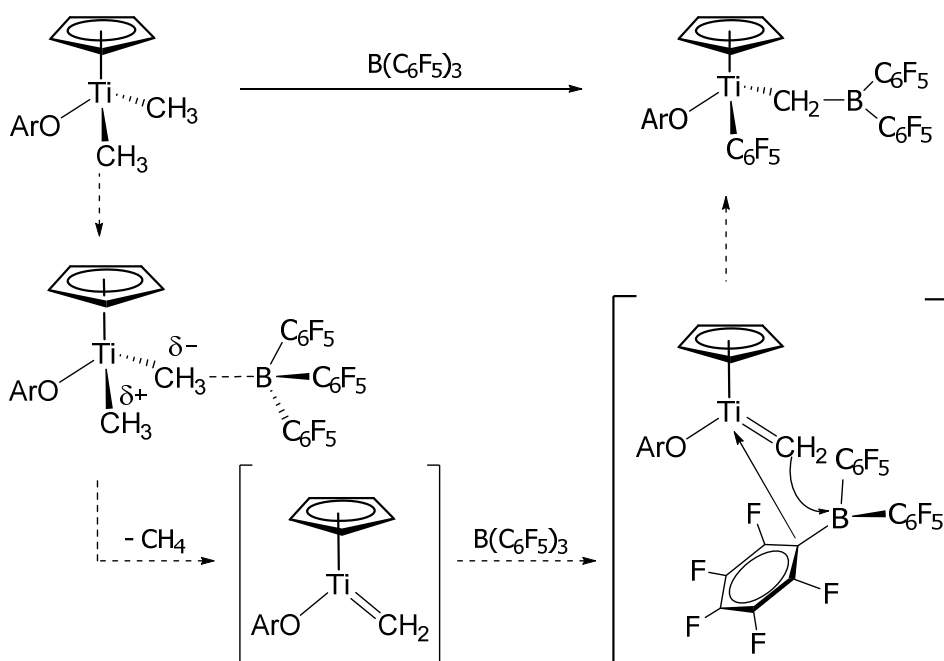
El estudio de las posibles reacciones de descomposición de la especie activa es vital a la hora de comprender el comportamiento catalítico de cada sistema en un proceso de polimerización. A continuación se enumeran los mecanismos de desactivación descritos para los complejos catiónicos de metales del grupo IV generados a partir de la reacción de los correspondientes complejos alquilo con arilboranos.

1. Redistribución de ligandos a partir de la transferencia de un grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  proveniente del cocatalizador, normalmente el  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . Es el mecanismo de desactivación más observado en la bibliografía y suele darse por transferencia directa desde el anión borato al metal (esquema 10).



**Esquema 10.** Transferencia de  $C_6F_5$  desde el anión borato al centro metálico catiónico.

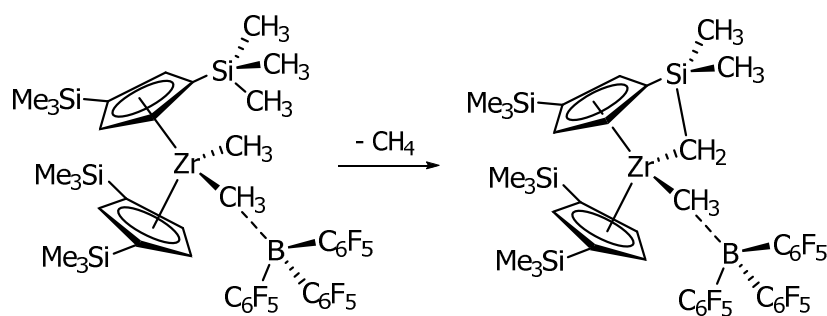
Sin embargo, para precursores no metalloceno y dialquilo, fundamentalmente de titanio, se describe otro posible modo de desactivación donde el producto final observado es otra especie neutra (esquema 11).



**Esquema 11.** Desactivación de la especie catiónica a través de procesos de eliminación de alcano y transferencia de pentafluorofenilo.

Para esta reacción se proponen dos etapas, la primera transcurre con eliminación de alcano y formación de una especie intermedia alquilideno, seguida de una etapa donde se producen simultáneamente la transferencia del grupo  $C_6F_5$  y el ataque nucleófilo del grupo metilénico al átomo de boro.<sup>22</sup>

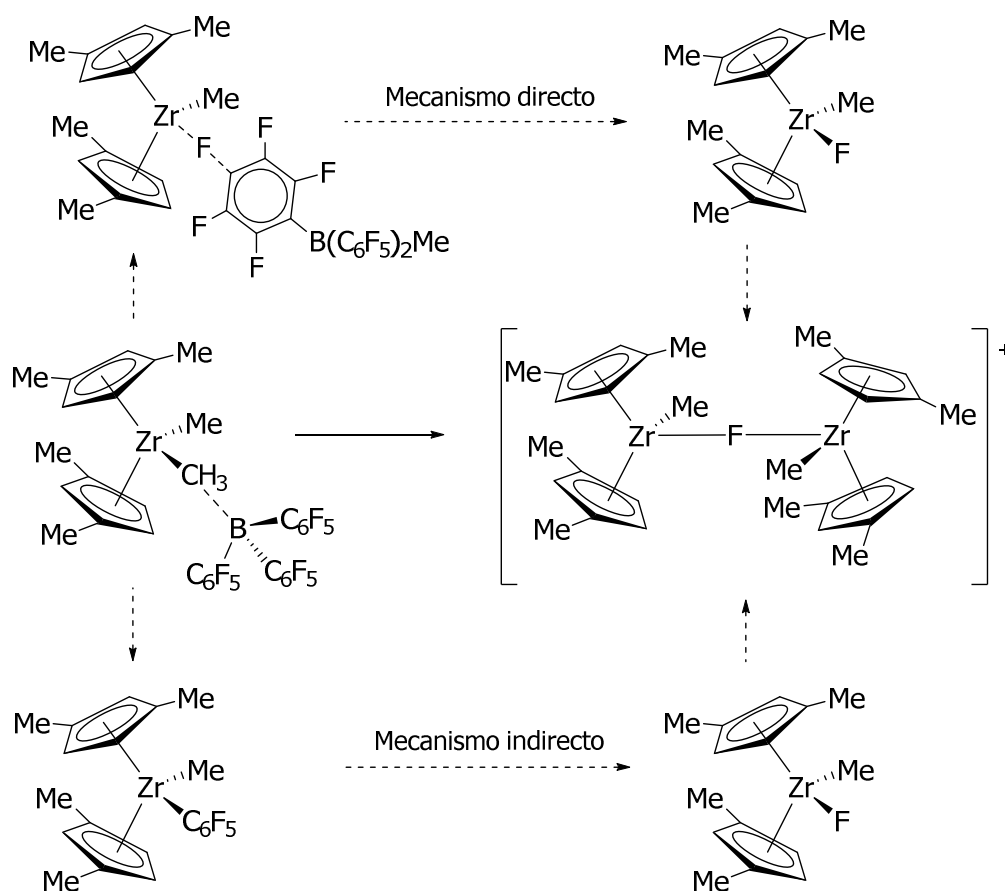
2. Activación de C-H intramolecular ocurre en sistemas metallocenos donde se activa un enlace C-H de uno de los sustituyentes del anillo de Cp; eliminándose una molécula de metano (esquema 12). En estos casos se observa la formación de un puente intermolecular entre el anillo y el metal.<sup>23</sup>



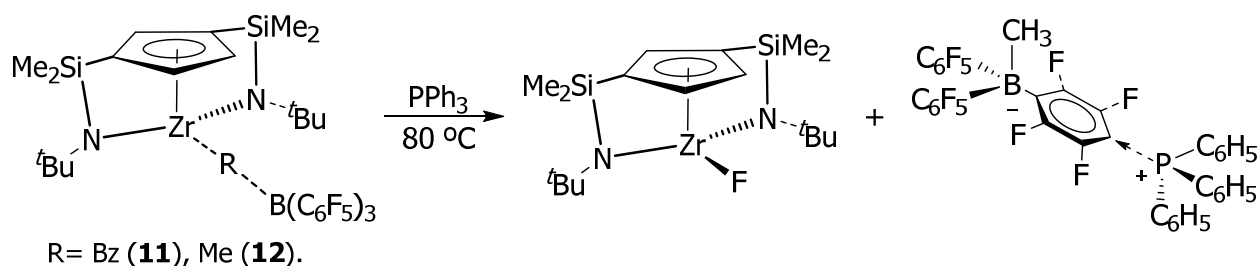
**Esquema 12.** Ejemplo de activación de C-H intramolecular.

3. Desactivación de la especie catiónica mediante transferencia de anión fluoruro, este proceso ha sido observado experimentalmente por Marks<sup>17a</sup> en sistemas metalloceno (esquema 13) y por Royo<sup>22a,24</sup> en complejos de doble geometría forzada (esquema 14). Para esta reacción se proponen dos mecanismos de reacción.

Uno de ellos sería la reacción de transferencia directa donde el flúor se transfiere desde el anión. La otra opción sería un mecanismo de transferencia indirecta, donde el intermedio se corresponde con el derivado pentafluorofenilo que resulta de una transferencia previa del grupo  $C_6F_5$  del cocatalizador.



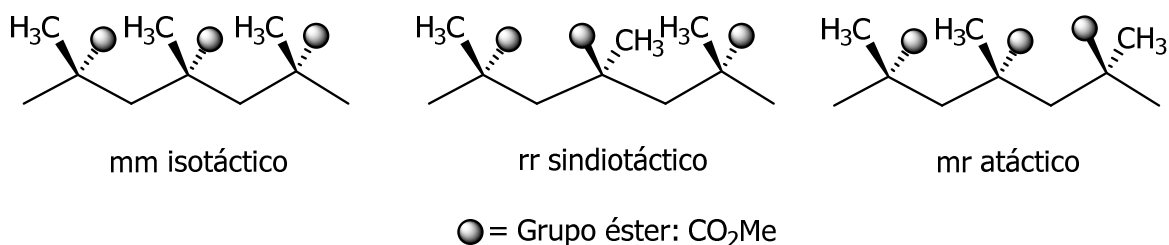
**Esquema 13.** Desactivación por transferencia de flúor, mecanismos directo e indirecto.<sup>22a</sup>



**Esquema 14.** Desactivación por transferencia de flúor, mecanismo directo.<sup>24a</sup>

### 3.1.6. Tacticidad y control del proceso de polimerización.

De manera similar a lo descrito para las poli- $\alpha$ -olefinas la secuencia de las configuraciones de los carbonos estereogénicos del PMMA a lo largo de su cadena es lo que determina su tacticidad y la microestructura del polímero. Estos carbonos estereogénicos pueden asumir dos configuraciones distintas a partir de las cuales se establecen tres combinaciones. Una manera simplificada de representar estas relaciones configuracionales son las diadas r (racémico) y m (meso) donde la r indica configuraciones opuestas para átomos de carbono continuos, mientras que la m se emplea cuando estas son idénticas. Las tres posibles combinaciones y microestructuras correspondientes para el PMMA así como su tacticidad se representan en la figura 3.<sup>3,12c,25</sup>



**Figura 3.** Tacticidad del PMMA.

El PMMA que muestra una sucesión idéntica en la configuración de los carbonos asimétricos será un polímero isotáctico y tendrá un alto contenido de la triada mm. En cambio, si la configuración de los átomos de carbono se alterna a lo largo de la cadena carbonada el material resultante será sindiotáctico y predominará la triada rr. Cuando no hay un orden configuracional específico el polímero será atáctico y la triada más abundante será la mr.

La tacticidad del PMMA dependerá del mecanismo por el que transcurre la polimerización y de las condiciones experimentales, controlándose el crecimiento de la cadena por un

mecanismo de control de sitio (control del sitio enantiomórfico o catalítico) o de final de cadena.<sup>1a,5f,8b,14c,16,26</sup> En el primero la estructura del centro metálico determina la manera en que las moléculas de MMA se coordinan y forman las cadenas de polímero, en estos casos, la tacticidad es altamente dependiente de la estructura del catalizador. En cambio, si el mecanismo que controla la polimerización es el mecanismo de final de cadena la tacticidad del polímero no dependerá de la estructura del catalizador empleado sino de la orientación de la última unidad de MMA incorporada a la cadena.

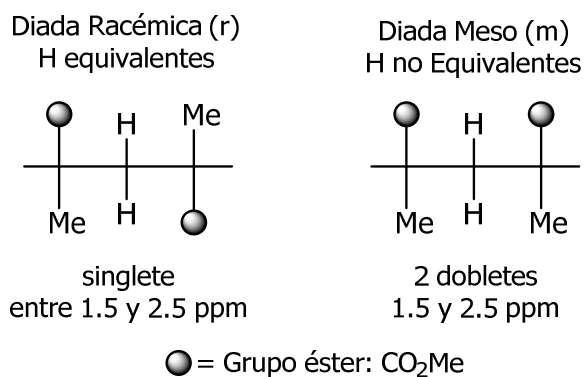
Una forma muy sencilla y práctica de determinar que mecanismo controla la polimerización es la prueba de las triadas. Según esta prueba, si la polimerización es controlada por el mecanismo de control de sitio la relación  $2[rr]/[mr]$  debe ser igual a 1, mientras que si la polimerización es controlada por el mecanismo de terminación de cadena se debe cumplir que la relación  $4[mm][rr]/[mr]^2$  sea 1.<sup>12c,27</sup> La cantidad relativa de cada triada se determina fácilmente a partir del RMN-<sup>1</sup>H del PMMA generado por el sistema catalítico que se desea estudiar.

### **3.1.7. Caracterización del PMMA mediante RMN.**

Existen varias técnicas para caracterizar el PMMA, la más útil en cuanto a la información que proporciona es la RMN aunque de manera habitual también se emplean la DSC y la GPC.

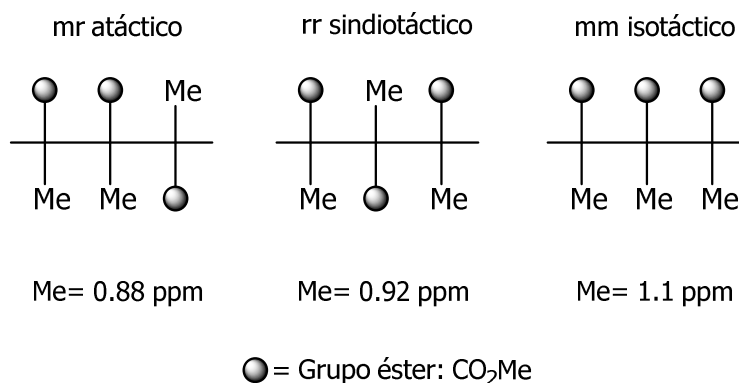
La RMN-<sup>1</sup>H es el método más exacto para determinar la tacticidad del PMMA y la cantidad relativa de cada triada. La unidad monómerica presenta tres tipos de protones que se corresponden con el grupo metoxo (**OCH<sub>3</sub>**), el grupo metileno (**CH<sub>2</sub>**) y el grupo metilo (**CH<sub>3</sub>**), siendo los dos últimos grupos los que mayor información brindan acerca de la configuración estérica de las cadenas.<sup>3,12c,25</sup> A continuación se describe con detalle la información que se puede obtener de las señales de dichos grupos.

**El grupo metileno (CH<sub>2</sub>):** las resonancias correspondientes a este grupo se pueden interpretar a partir de diadas r o m. En un PMMA sindiotáctico predominarán las configuraciones opuestas (diadas r) siendo estos protones equivalentes y apareciendo en el espectro de protón como un único singlete. En cambio, si el PMMA es isotáctico las configuraciones de los átomos de carbono adyacentes son idénticas y los protones no serán equivalentes, observándose dos dobletes en el espectro de protón (figura 4 y 6).



**Figura 4.** *Diadas correspondientes al grupo CH<sub>2</sub> del PMMA.*

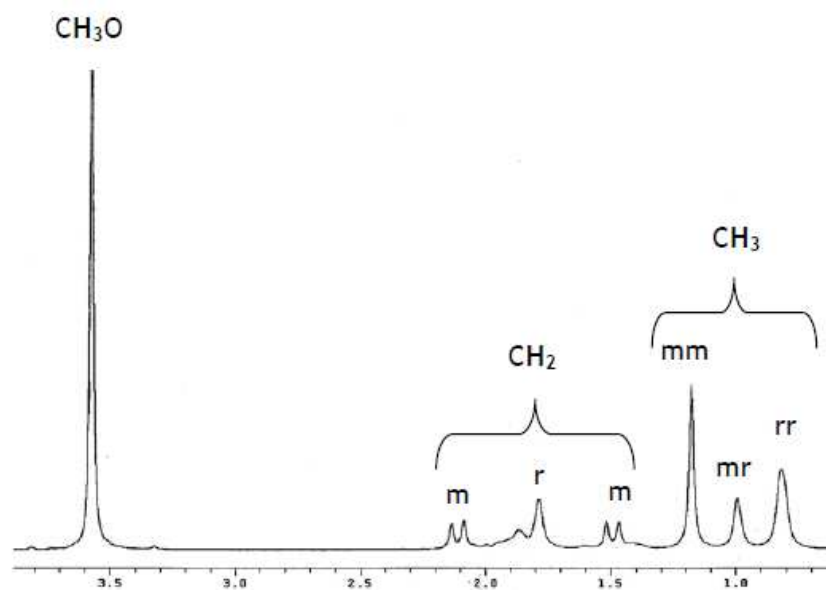
**Los grupos metilo (CH<sub>3</sub>):** Si fijamos la posición de un grupo metilo en la cadena de PMMA es posible encontrar tres tipos de entornos electrónicos que se corresponderán con las triadas anteriormente descritas en el apartado de tacticidad (figuras 3 y 5). Experimentalmente en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H se observan tres singletes que se corresponden con cada una de estas posibles triadas mm, rm y rr (figura 6). La proporción exacta de PMMA atáctico, sindiotáctico e isotáctico en cada muestra se determina a partir de la integración relativa de cada una de estas señales.



**Figura 5.** *Triadas correspondientes al grupo CH<sub>3</sub> del PMMA.*

En la figura 6 mostramos un espectro de PMMA en el que se observan las señales características de las triadas y las diadas de todas las posibles configuraciones mencionadas.





**Figura 6.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de PMMA ( $mm:mr:rr = 45:20:35$ ).

### 3.2. Discusión de resultados.

En la bibliografía hay descritos complejos de metales del grupo III,<sup>5b,26,28</sup> metallocenos,<sup>1a,5a,5c,11a,13,29</sup> *ansa*-metallocenos,<sup>1d,5e,11c,14a,b,15-16,20,30</sup> monociclopentadienilo de metales del grupo IV<sup>5f,g</sup> y V<sup>17</sup> y derivados de geometría forzada de metales del grupo IV<sup>1c,5e,f,24c,31</sup> como catalizadores de MMA, sin embargo, no existen trabajos donde se hayan evaluado catalizadores de doble geometría forzada. Por este motivo, en este capítulo estudiamos la polimerización de MMA con los precursores de doble geometría forzada bis-[dimetilsilil(*terc*-butil)amido]ciclopentadienilo de zirconio (IV) **8-10**.

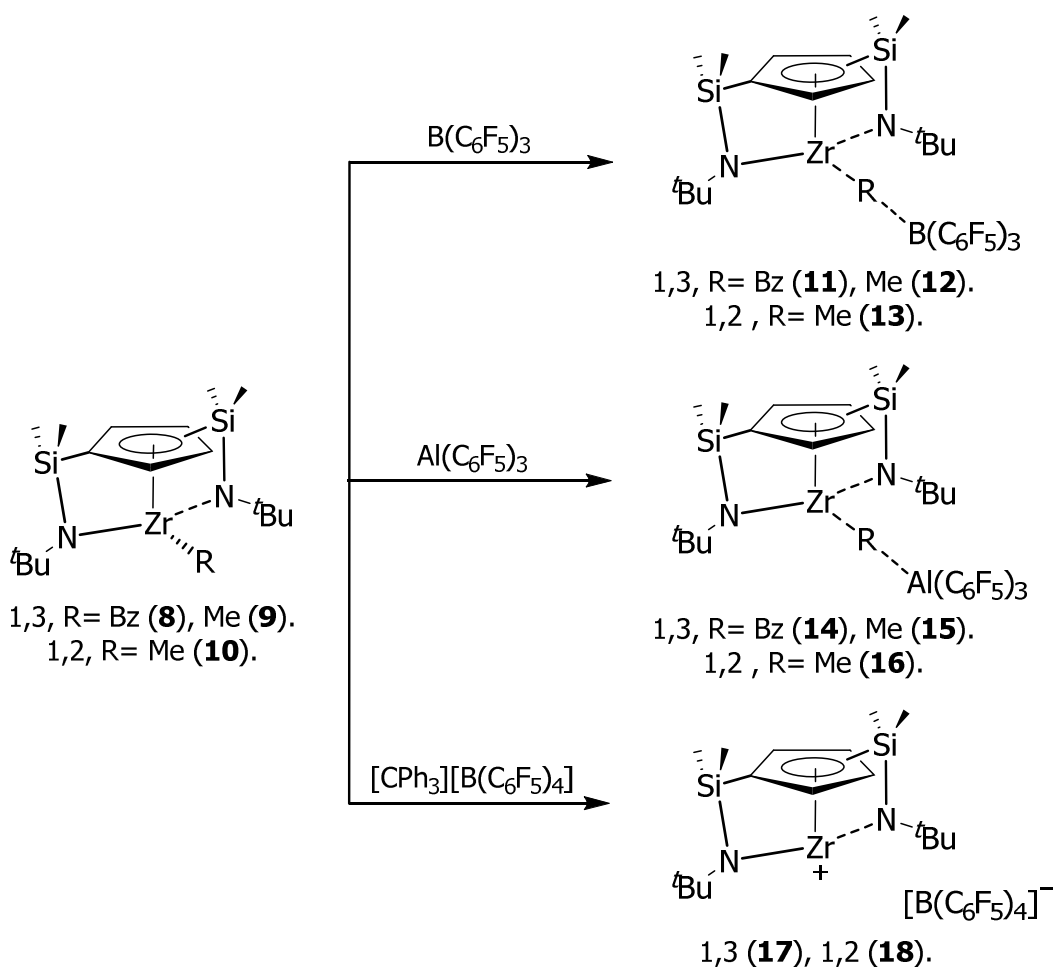
La formación de las especies catiónicas activas en la polimerización de MMA se realiza de manera general "*in situ*" mediante la adición de un equivalente del cocatalizador adecuado. Los cocatalizadores más frecuentes son los ácidos de Lewis:  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  o  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  aunque también se han empleado cocatalizadores como MAO<sup>32</sup>,  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{29a}$  y derivados del anión tetraquis(perfluoroaril)borato como el  $\text{B}(4-(\text{C}_6\text{F}_4\text{TBS})_4)^-$  o  $\text{B}(4-(\text{C}_6\text{F}_4\text{TIPS})_4)^-$  donde (TBS = *t*-butildimetilsilil y TIPS = triisopropilsilil).<sup>33</sup>

A partir de las pruebas preliminares del capítulo 1 sabemos que cuando los complejos **8-10** se hacen reaccionar con un equivalente de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  se obtienen sistemas catalíticos activos en la polimerización de MMA (esquema 15). A continuación vamos a describir la síntesis, caracterización y estudios de estabilidad de los complejos catiónicos generados a

partir de la reacción de los derivados **8-10** con distintos ácidos de Lewis. Los cocatalizadores utilizados en nuestro estudio son:  $B(C_6F_5)_3$  o  $Al(C_6F_5)_3$  y  $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ . Posteriormente evaluaremos su influencia en la actividad catalítica, en las propiedades del polímero que se genera y se realizarán propuestas de mecanismos de reacción que justifiquen la formación de PMMA a partir de dichas especies activas.

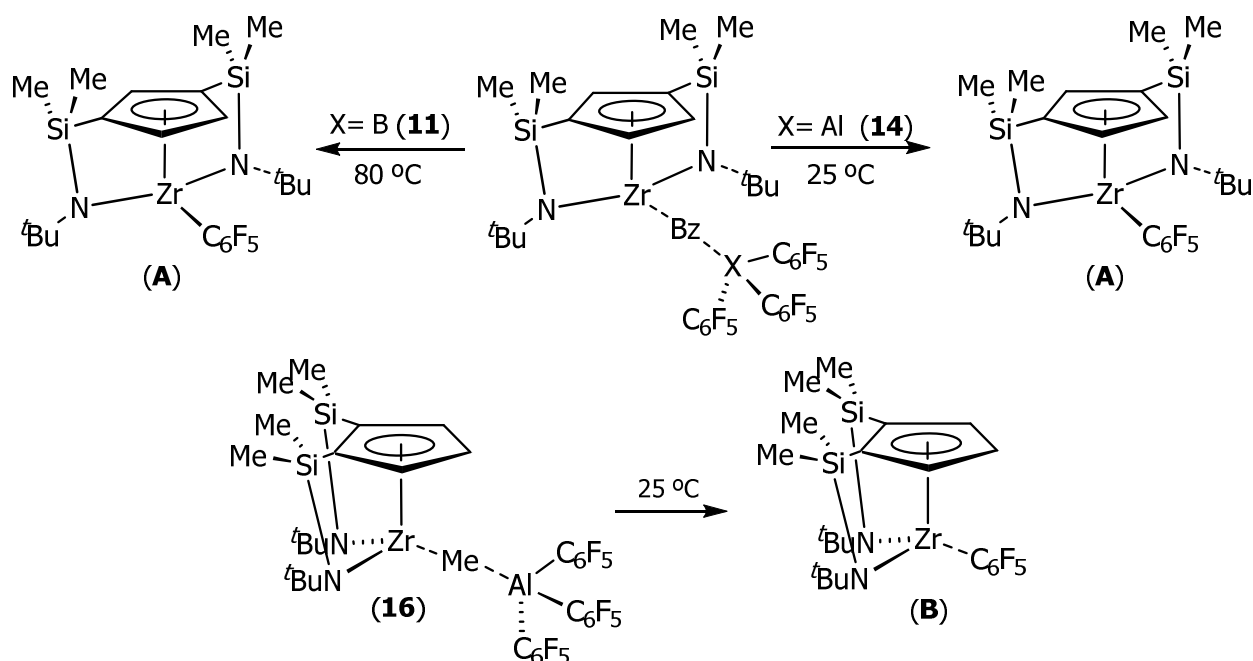
### 3.2.1. Formación y caracterización de las especies catiónicas (11-18). Transferencia del anillo $C_6F_5$ como principal reacción de desactivación.

La reacción de cada uno de los precursores neutros **8-10** con un equivalente de los cocatalizadores  $B(C_6F_5)_3$ ,  $Al(C_6F_5)_3$  y  $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$  da lugar a los complejos catiónicos **11-18** (esquema 15). El seguimiento de la reacción de formación y la caracterización de cada uno de estos compuestos se ha realizado mediante RMN-  $^1H$  y  $^{19}F$ .



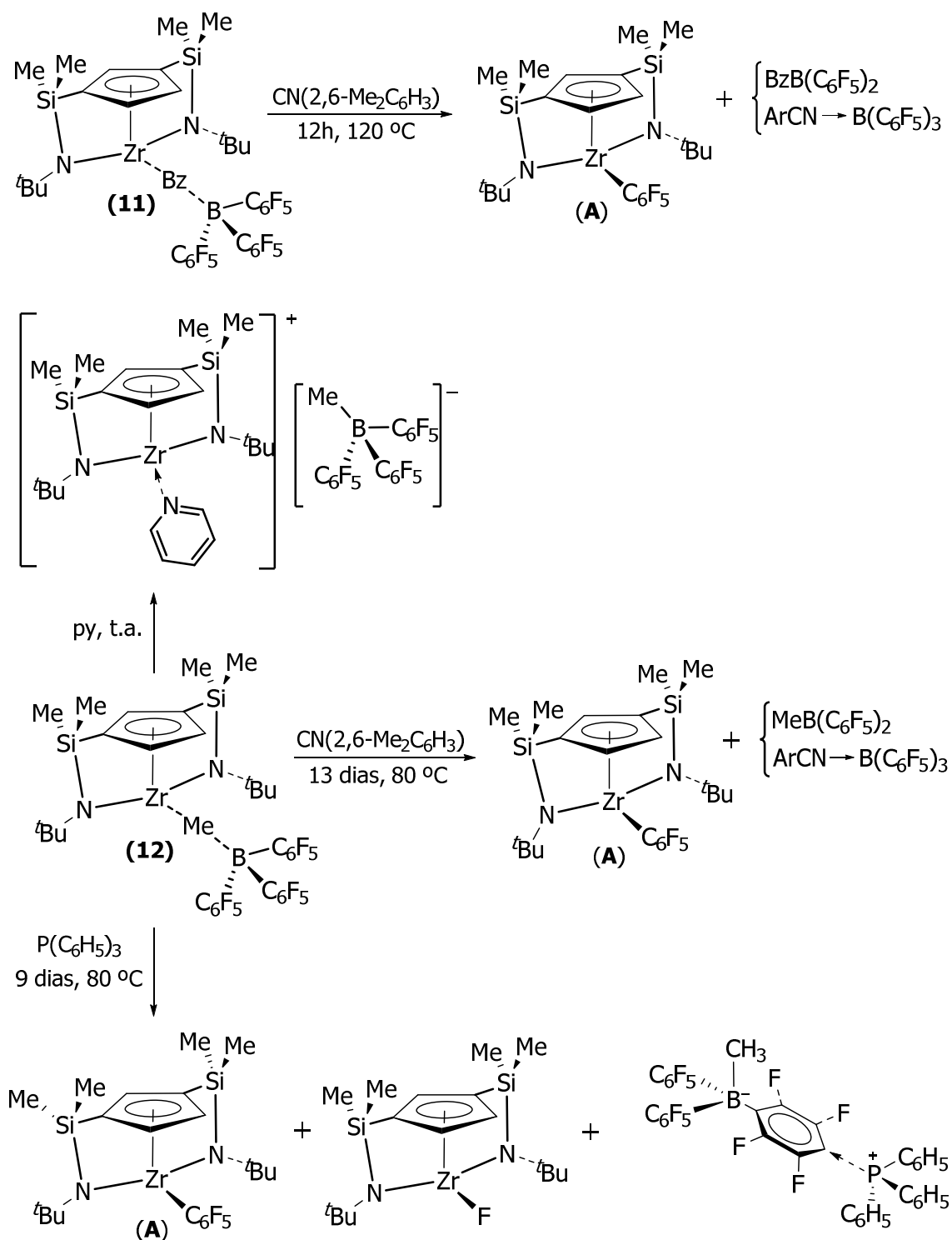
**Esquema 15.** Formación de los complejos catiónicos bis-[dimetilsilil(terc-butil)amido] ciclopentadienilo de zirconio (**11-18**) estudiados como catalizadores de MMA.

Como se menciona en la introducción de este capítulo la transferencia del grupo  $C_6F_5$  desde el cocatalizador al centro metálico es una de las reacciones de desactivación más frecuente para complejos catiónicos de metales del grupo IV. Para los complejos **11**, **12**, **13** y **14** esta reacción ha sido profundamente estudiada por nuestro grupo de investigación (esquema 16-18).<sup>24a,34</sup> Por ello sabemos que para los complejos **11**, **14** y **16** la transferencia de  $C_6F_5$  ocurre a temperatura ambiente o con tan solo calentar (esquema 16).

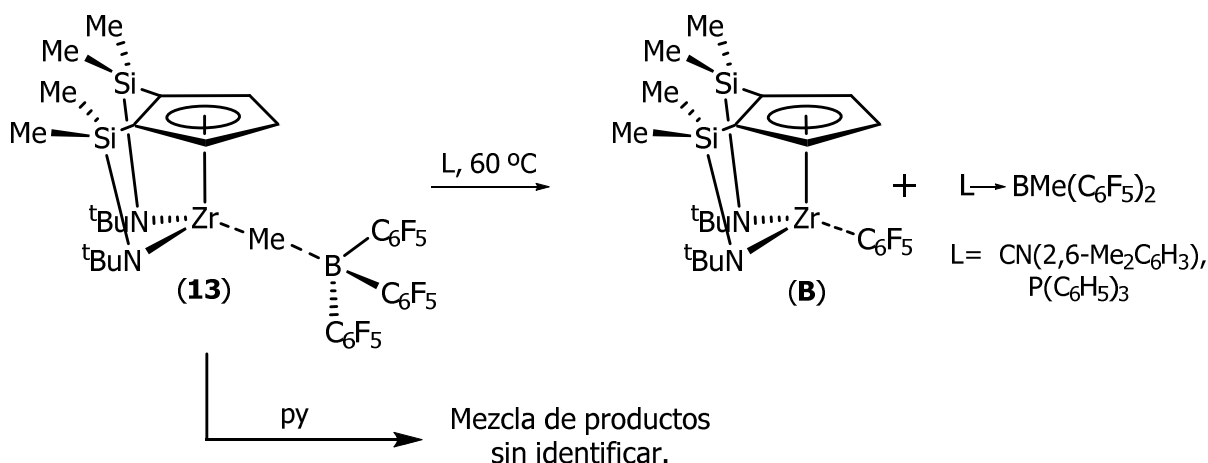


**Esquema 16.** Estabilidad de los complejos catiónicos bis-[dimetilsilil(terc-butilamido)] ciclopentadienilo de zirconio (IV) **11**, **14** y **16**.

Además, en estos trabajos ha quedado demostrado que la presencia de sustancias dadoras en el medio de reacción favorecen la desactivación de las especies catiónicas, ya sea por ocupación de la posición vacante con modificación de su carácter iónico o por la formación de complejos neutros como el derivado pentafluorofenilo correspondiente (**A** o **B**). Un resumen esquemático de dicha reactividad se muestra a continuación (esquemas 17 y 18).



**Esquema 17.** Procesos de desactivación del complejos catiónicos 1,3-[dimetilsilil(terc-butilamido)]ciclopentadienilo de zirconio (IV) (**11** y **12**) en presencia de sustancias dadoras.



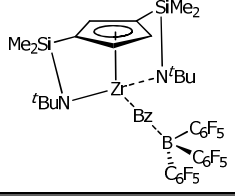
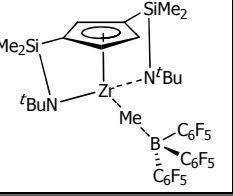
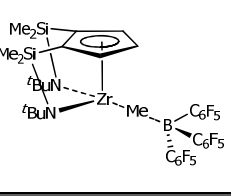
**Esquema 18.** *Procesos de desactivación del complejo catiónico 1,2-[dimetilsilil(terc-butilamido)]ciclopentadienilmetilo de zirconio (IV) (**13**) en presencia de sustancias dadoras.*<sup>24a,34</sup>

La caracterización de los complejos **11-18** se ha realizado mediante RMN- $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  y en todos los casos se verificó si se produce la formación del complejo pentafluorofenilo **A** o **B** correspondiente. Los resultados obtenidos se resumen a continuación, presentándose en función del cotacalizador empleado; a)  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , b)  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y c)  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .

**a) Reacciones con B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.** Formación de los complejos {Zr[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)-1,3-[SiMe<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-N<sup>t</sup>Bu)]<sub>2</sub>][RB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]}<sub>2</sub>, R= Bz (**11**), Me (**12**) y {Zr[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)-1,2-[SiMe<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-N<sup>t</sup>Bu)]<sub>2</sub>][MeB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]} (**13**).

Las especies catiónicas **11-13** se obtienen inmediatamente a partir de la reacción de los complejos **8-10** con un equivalente de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y se han caracterizado por RMN- $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$ . En la tabla 1 se recogen los datos de los desplazamientos químicos y las asignaciones realizadas de las resonancias observadas para los complejos catiónicos **11** al **13**. Todos están de acuerdo con una simetría  $\text{C}_s$  semejante a la de los precursores **8-10**.

**Tabla 1.** Desplazamientos químicos en ppm de las resonancias encontradas en los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  para los complejos catiónicos **11-13**.

			
Complejo	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
	RMN- $^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )		
-SiCH <sub>3</sub>	0.20 (s, 6H) 0.38 (s, 6H)	0.21 (s, 6H) 0.33 (s, 6H)	0.21 (s, 6H) 0.29 (s, 6H)
-N <sup>t</sup> Bu	1.02 (s, 18H)	0.94 (s, 18H)	0.95 (s, 18H)
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	5.23 (d, 2H) 6.02 (t, 1H)	6.48 (d, 2H) 6.31 (t, 1H)	6.66 (d, 2H) 6.84 (t, 1H)
[R-B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]	3.44 (sa, CH <sub>2</sub> ) 6.16 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 6.40 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 6.91 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	0.91 (sa, 3H)	0.95 (sa, 3H)
	RMN- $^{19}\text{F}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )		
orto	132.10	132.82	133.07
para	163.62	158.30	158.40
meta	167.22	163.61	163.68

Las señales más características de los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de los complejos **11-13** son las correspondientes a los grupos CH<sub>2</sub> del Bz (**11**) y Me (**12** y **13**) compartidos entre el centro metálico y el átomo de boro del cocatalizador. La anchura de estas señales indica que el átomo de boro está enlazado al alquilo correspondiente. Por otro lado, en los espectros de  $^{19}\text{F}$  de los tres complejos **11-13** se observan tres multipletes que se corresponden a los átomos de flúor de las posiciones orto, meta y para de los anillos C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> del borano.

Aplicando los criterios de Horton<sup>35</sup> y teniendo en cuenta los desplazamientos de  $^{19}\text{F}$  de los complejos catiónicos **11-13** es posible establecer el grado de disociación de estas especies. Según Horton para los complejos iónicos d<sup>0</sup>, generados con B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, la diferencia entre los desplazamientos químicos correspondientes a los átomos de flúor de las posiciones *meta* y *para* de los anillos C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> permite establecer la coordinación o no del anión [RB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (R= Me, Bz) al centro metálico. Si la diferencia de los desplazamientos químicos de los sustituyentes en las posiciones meta y para es menor que 3,  $\Delta = \delta(\text{F}_m -$

$F_p) < 3$ , el par iónico debe formularse como una especie iónica totalmente disociada. En cambio, si esta diferencia de desplazamientos está entre 3.5 y 6 ppm es una prueba de que el anión  $[RB(C_6F_5)_3]^-$  ( $R = \text{Me, Bz}$ ) permanece coordinado al centro metálico y que en disolución y en ausencia de ligandos con capacidad coordinativa estos compuestos deben formularse como pares iónicos de contacto o especies zwitteriónicas. Los desplazamientos en los espectros de flúor y las diferencias de desplazamiento entre las posiciones meta y para,  $\Delta = \delta(F_m - F_p)$ , de nuestros complejos catiónicos **11-13** se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 2.** Datos de RMN- $^{19}F$  para los complejos catiónicos **11-13** generados a partir de  $B(C_6F_5)_3$ .

Complejo	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
RMN- $^{19}F$ ( $C_6D_6$ )	132.10 (o)	132.82 (o)	133.07 (o)
	163.62 (p)	158.30 (p)	158.40 (p)
	167.22 (m)	163.61 (m)	163.68 (m)
$\Delta = \delta(F_m - F_p)$	3.58	5.31	5.28

Las diferencias de desplazamiento,  $\Delta = \delta(F_m - F_p)$ , (tabla 2), encontradas para los complejos **11-13** indican que los complejos catiónicos (**12** y **13**) obtenidos a partir de los derivados metilo **9** y **10**, mantienen el anión coordinado al centro metálico. Mientras, el derivado neutro bencilo **8** forma el complejo catiónico **11** que se encuentra en el límite aceptado para un par iónico disociado. La distinta interacción que se establece entre los fragmentos iónicos de los complejos Me (**12** y **13**) y Bz (**11**) podría justificar el distinto comportamiento catalítico encontrado para estos derivados.

Como habíamos mencionado, para los complejos **11-13** la transferencia de  $C_6F_5$  se produce cuando se adicionan al medio de reacción sustancias dadoras como la piridina, isocianuros o fosfinas.<sup>24a,34</sup> Sin embargo, un estudio de las disoluciones de los complejos **11-13** en ausencia de sustancias dadoras confirma que son estables y se mantienen como compuestos mayoritarios durante largos periodos de tiempo.

**b) Reacciones con  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .** Formación de los complejos  $\{\text{Zr}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})_2][\text{RAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\}$ ,  $\text{R} = \text{Bz}$  (**14**),  $\text{Me}$  (**15**) y  $\{\text{Zr}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})_2][\text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\}$  (**16**).

Las especies catiónicas **14-16** se obtienen a partir de la reacción de los complejos **8-10** con un equivalente de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  de manera inmediata y cuantitativa. Los compuestos iónicos **14-16** se caracterizaron por  $\text{RMN-}^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$ , los espectros correspondientes concuerdan con una simetría  $\text{C}_s$ , la misma observada para los complejos **11-13** y los neutros de partida **8-10**. Por tanto, los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  de los complejos **14-16** son muy similares a los descritos para los complejos **11-13**. En la tabla 3 se recogen los desplazamientos químicos encontrados en  $\text{RMN-}^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$ , así como la asignación de cada una de las especies.

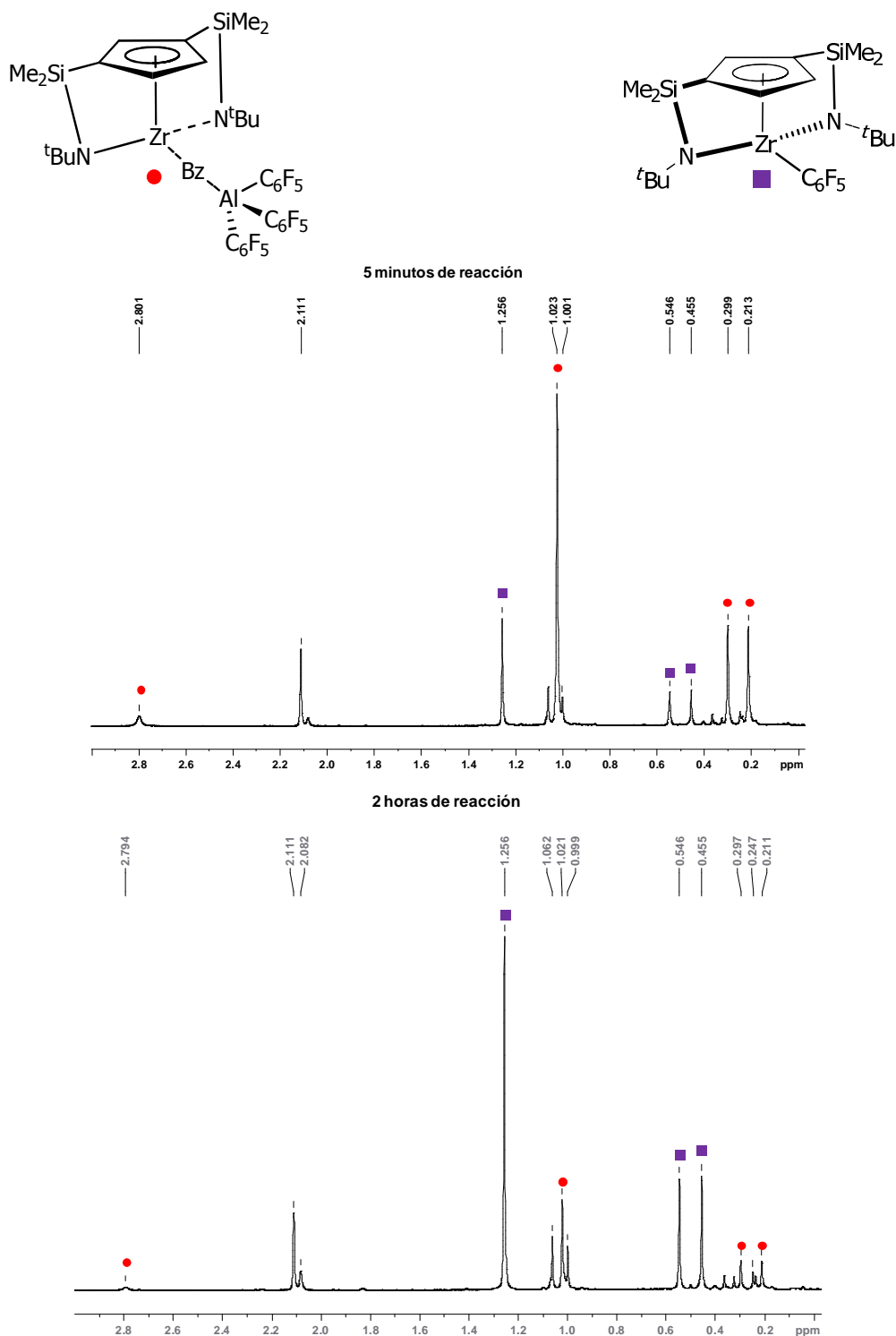
**Tabla 3.** Desplazamientos químicos en ppm de las resonancias encontradas en los espectros de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  para los complejos catiónicos **14-16**.

Complejo	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
<b>RMN-<math>^1\text{H}</math> (<math>\text{C}_6\text{D}_6</math>)</b>			
$-\text{SiCH}_3$	0.21 (s, 6H) 0.29 (s, 6H)	0.24 (s, 6H) 0.32 (s, 6H)	0.23 (s, 6H) 0.28 (s, 6H)
$\text{N}^t\text{Bu}$	1.02 (s, 18H)	0.99 (s, 18H)	1.00 (s, 18H)
$\text{C}_5\text{H}_3$	6.52 (d, 2H) 6.11(t, 1H)	6.53 (d, 2H) 6.34 (t, 1H)	6.65 (s, 2H) 6.97-7.14 (1H)
$[\text{R-Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	2.80 ( $\text{CH}_2$ ) 6.83-7.20 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )	0.45 (s, 3H)	0.31 (s, 3H)
<b>RMN-<math>^{19}\text{F}</math> (<math>\text{C}_6\text{D}_6</math>)</b>			
orto	120.85	122.73	122.70
para	155.63	153.58	153.32
meta	162.51	161.50	161.30

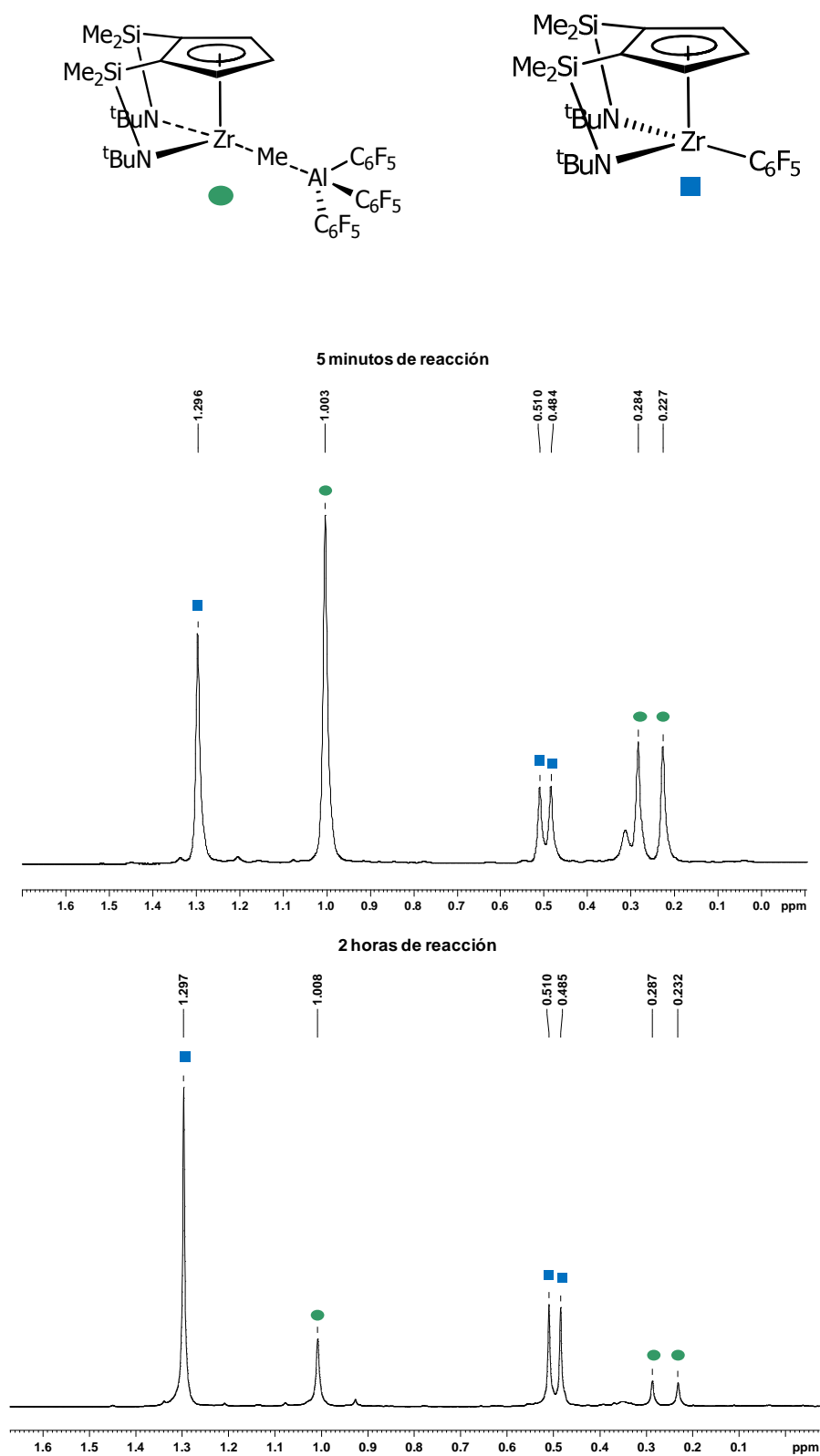
El estudio de la transferencia del grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  al centro metálico mediante  $\text{RMN-}^1\text{H}$  para los complejos **14-16** muestra que para todos comienza de manera inmediata. A los 5 minutos de reacción la relación entre el complejo iónico **14** y el complejo de transferencia pentafluorofenilo **A** es de 3.48/1, mientras que la correspondiente a los complejos **16** y **B**



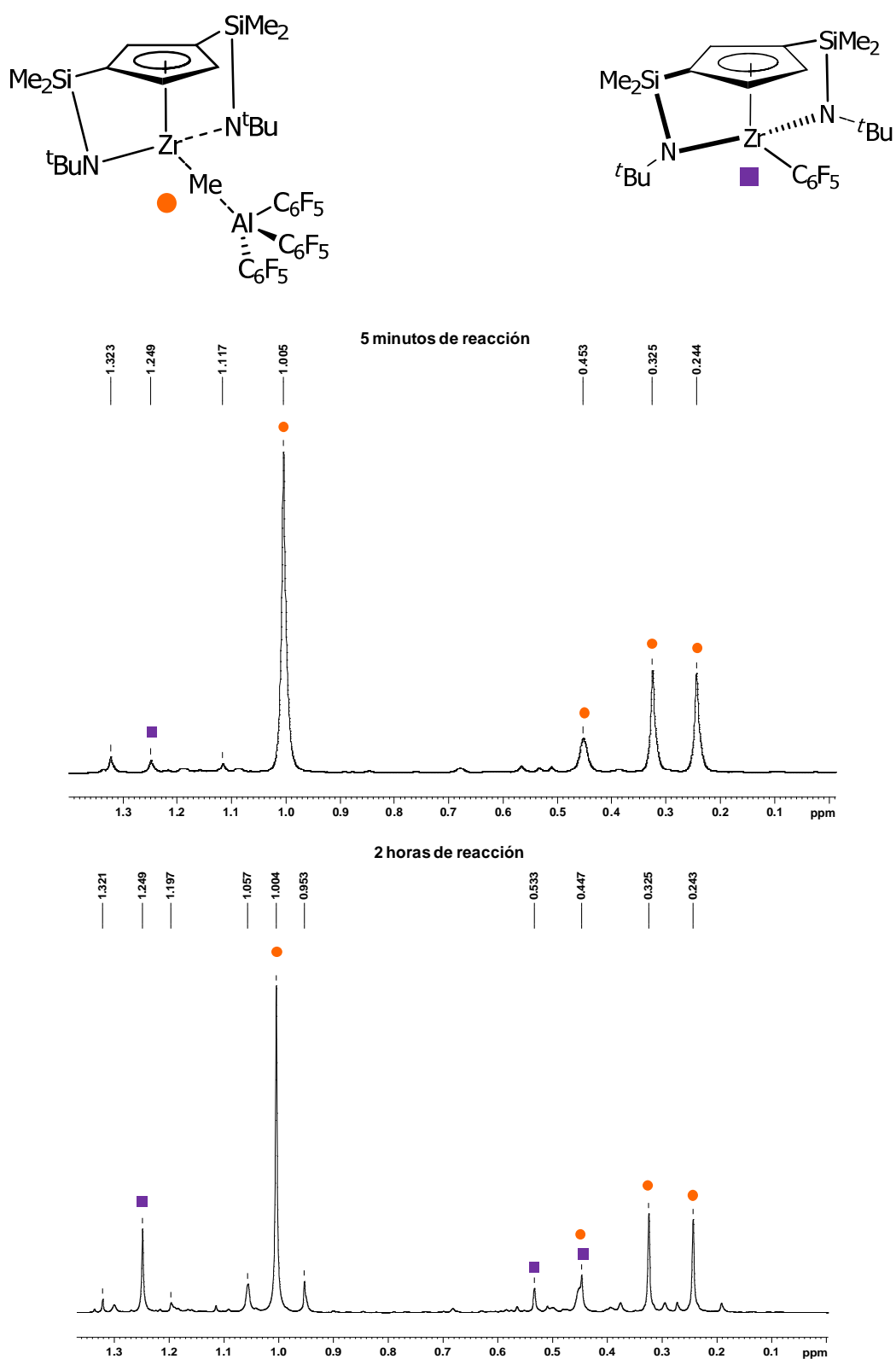
es de 1.65/1. Con el paso del tiempo la reacción de transferencia se va completando, a las dos horas de reacción la proporción **14/A** es de 0.20/1 y para el sistema **16/B** es de 0.30/1 (figura 7 y 8). Sin embargo, para el complejo **15** la transferencia de  $C_6F_5$  desde el  $Al(C_6F_5)_3$  es mucho más lenta, permaneciendo como complejo mayoritario durante largos periodos de tiempo (figura 9).



**Figura 7.** Espectros de la formación de los complejos **14** y pentafluorofenilo **A**.



**Figura 8.** Espectros de la formación de los complejos **16** y pentafluorofenilo **B**.

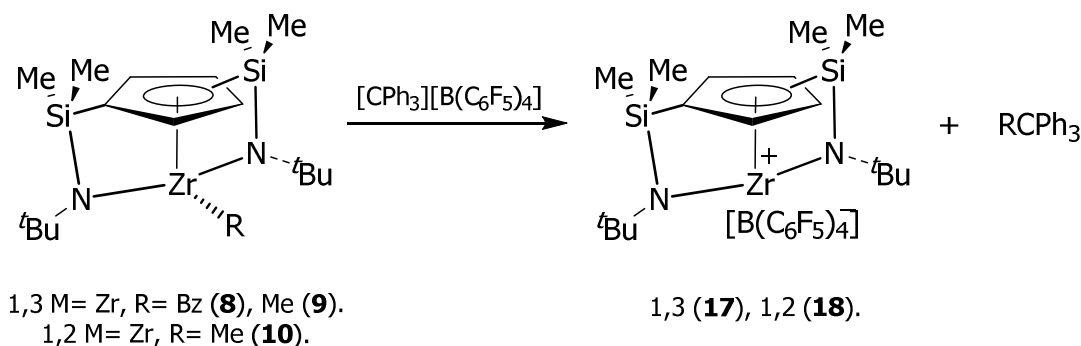


**Figura 9.** Espectros de la formación del complejo **15** y pentafluorofenilo **A**.

**c) Reacciones con  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .** Formación de los complejos  $\{\text{Zr}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\}$  (**17**) y  $\{\text{Zr}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\}$  (**18**).

Teniendo en cuenta la distinta interacción entre los fragmentos iónicos de los complejos **11-13** determinada a través de los criterios de Horton<sup>35</sup> y su posible influencia en procesos de polimerización decidimos incluir en nuestro estudio un cocatalizador que nos asegurará la formación de especies iónicas totalmente dissociadas.

El cocatalizador escogido fue  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , en esta sal el átomo de boro se encuentra coordinativamente saturado con cuatro grupos  $\text{C}_6\text{F}_5$ , posee escasa capacidad coordinativa y en las especies iónicas que forma la interacción entre el catión y el anión es mínima. Además, cuando se emplea  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  la abstracción del grupo R del precursor neutro es irreversible debido a la formación de las moléculas  $\text{Ph}_3\text{CR}$ . La exclusión del grupo R del medio de reacción impide cualquier tipo de reacciones laterales que desplacen el equilibrio hacia la formación del complejo neutro inicial. El esquema general de la reacción de los precatalizadores **11-13** con un equivalente de  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  se muestra en el esquema 19.



**Esquema 19.** Formación de especies iónicas dissociadas empleando  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  como cocatalizador.

De manera similar a lo descrito para los cocatalizadores  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  se intentaron caracterizar las especies iónicas **17** y **18**, sin embargo, el alto carácter iónico de estos complejos dificulta su caracterización debido a que son sustancias muy insolubles en los disolventes orgánicos no dadores normalmente empleados. La reacción de formación de los complejos **17** y **18** se ha estudiado en tolueno, benceno y diclorometano deuterado obteniéndose en todos los casos dos fases totalmente inmiscibles. La adición de piridina deuterada al medio hace que se solubilice la fracción insoluble aunque los espectros

obtenidos no permiten identificar el complejo iónico correspondiente. Los espectros de  $^1\text{H}$  muestran una serie de señales que no son asignables a un único complejo y que creemos que pertenecen a productos de descomposición de los complejos **17** y **18**.

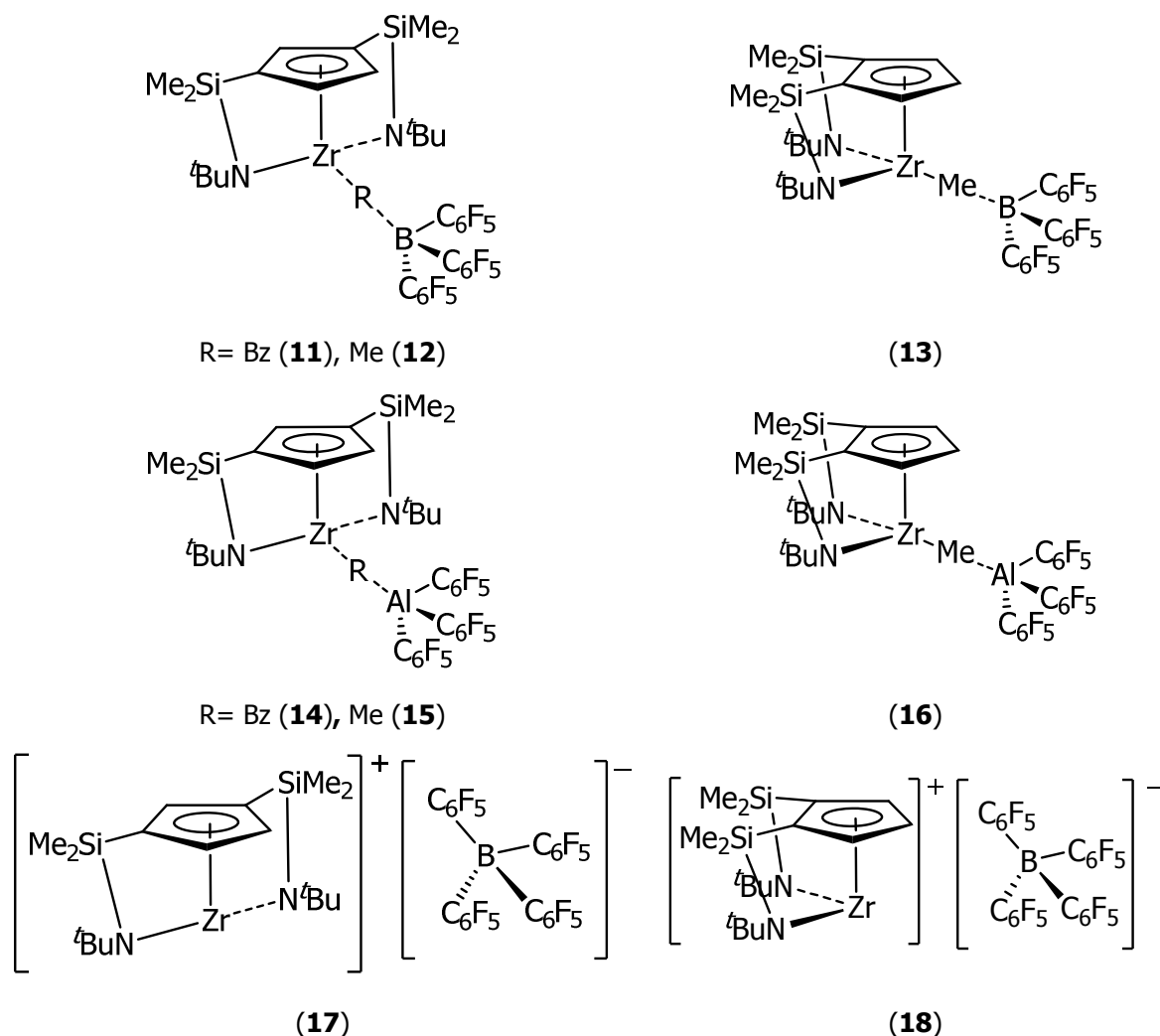
La estructura que proponemos para los derivados iónicos **17** y **18**, esquema 19, es de doble geometría forzada y de simetría  $C_s$ . Para ello hemos teniendo en cuenta las estructuras cristalinas de los compuestos **11**, **12** y **13** descritos con anterioridad y trabajos realizados por nuestro grupo de investigación con los complejos neutros **8-10**.<sup>34,36</sup>

Las especies catiónicas **17** y **18** han de tener esferas de coordinación muy similares, la única diferencia es la posición de los puentes sililamido del anillo ciclopentadienilo, 1,3 y 1,2 respectivamente. El complejo **17** obtenido a partir de los precatalizadores **8** y **9** es idéntico en ambos casos ya que el grupo alquilo abstraído por el cocatalizador forma la moléculas  $\text{BzCPh}_3$  o  $\text{MeCPh}_3$  respectivamente (esquema 19).

Por otra parte, los complejos pentafluorofenilo **A** o **B** no han sido identificados en ninguno de los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  correspondientes a la formación de los complejos **17** y **18**. Por tanto, creemos que la escasa capacidad coordinativa del anion  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  y la no interacción entre el ambos fragmentos iónicos justifican que no se transfiera el fragmento  $\text{C}_6\text{F}_5$  desde el anión al centro metálico.

### ***3.2.2. Polimerización de MMA empleando los complejos catiónicos bis[dimetilsilil(terc-butil)amido]ciclopentadienilo de zirconio (IV) (11-18).***

Una vez caracterizadas las especies activas **11-18** (figura 10) comenzamos su estudio en la polimerización de MMA. Las condiciones utilizadas para llevar a cabo la polimerización de MMA descritas en la bibliografía son diversas, aunque el disolvente más utilizado es el tolueno y el rango de temperatura más explorado oscila entre 10-40 °C. Otras temperaturas y disolventes también han sido empleados para estudiar su influencia en la tacticidad del polímero que se genera.<sup>5c,14b,26,29c</sup>



**Figura 10.** Complejos catiónicos de doble geometría forzada, **11-18**, estudiados como catalizadores de MMA.

Las polimerizaciones de MMA se realizaron en la caja seca debido a la inestabilidad de las especies activas **11-18**. El disolvente empleado fue tolueno y las pruebas se realizaron a temperatura ambiente. El procedimiento general consiste en la adición del monómero sobre la especie activa previamente formada mediante la reacción del complejo neutro (precursor **8-10**) y el cocatalizador. Al tiempo de reacción deseado se sacan los viales de la caja seca y se detiene la polimerización por adición de metanol acidificado.

Los tres precatalizadores **8**, **9** y **10** generan sistemas catalíticos activos en la polimerización de MMA con los cocatalizadores estudiados. Una discusión de los resultados de la polimerización de MMA con las especies activas **11-18** se presenta en los siguientes apartados. Para una mejor comprensión de los mismos se agrupan según el cocatalizador que se emplea para la formación de la especie activa.

**a) Polimerización con  $B(C_6F_5)_3$ .**

Los sistemas catalíticos más activos se forman a partir de la reacción de los precursores **8-10** con un equivalente de  $B(C_6F_5)_3$  (tabla 4). Las conversiones cercanas al 100 % para las especies activas **11** y **12** y sus valores de TOF permiten clasificarlos como catalizadores de alta actividad.<sup>8b</sup> Sin embargo, para el complejo catiónico **13** la máxima conversión obtenida es solo del 25 % y sus valores de TOF indican una actividad catalítica baja.<sup>8b</sup> Los distintos comportamientos catalíticos de los complejos iónicos **11-13** se pueden explicar a partir de la diferente naturaleza de la interacción entre los fragmentos iónicos y la inestabilidad que caracteriza a los complejos con entorno 1,2-dimetilsilil(*terc*-butilamido).<sup>24a,34,36a</sup>

**Tabla 4.** Resultados de la polimerización de MMA con los complejos **11-13**.

Ensayo <sup>a</sup>	Catalizador	t (h)	conv. <sup>b</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	Triadas <sup>d</sup> (rr, mr, mm)	10 <sup>4</sup> Mn (exp) <sup>e</sup>	10 <sup>4</sup> Mw (exp) <sup>e</sup>	PDI <sup>e,f</sup>
1	<b>11</b>	0.5	95	235	65:32:3	8.72	10.95	1.25
2	<b>12</b>	0.5	59	125	62:35:3	5.79	7.70	1.33
3		2	93	49	59:33:8	7.10	8.73	1.23
4	<b>13</b>	0.5	16	34	59:35:4	1.38	1.66	1.21
5		2	25	13	60:36:4	2.41	2.83	1.17

a) Las polimerizaciones se realizaron en 4 mL de tolueno, 40 mg de precatalizador, T= 25 °C. b) conv.= (masa de polímero recuperado y seco/ masa de monómero usado) x 100. c) TOF= n(MMA)/ [n(cat) x t]. d) Tacticidad determinada por RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub>. e) Determinado por GPC con patrones de poliestireno. f) PDI=Mw/Mn.

Las conversiones de los catalizadores **11** y **12** son muy similares, sin embargo, sus valores de TOF indican que el complejo **11** es más rápido, alcanzando el 95 % de conversión en tan solo media hora. La posible explicación a este comportamiento pudiera ser la distinta interacción entre los cationes y los aniones de ambos derivados. Según Horton (ver apartado 3.2.1) el complejo **12** mantiene coordinado a su centro metálico al grupo Me y es un par iónico de contacto, mientras que el derivado catiónico **11** se encuentra en el límite aceptado para un par iónico disociado. Por tanto, en el complejo **11** la interacción del fragmento  $[Bz(C_6F_5)_3]^+$  y el centro metálico de zirconio es mínima, la coordinación del monómero es más fácil y el proceso de polimerización más rápido que para el complejo **12**.

Por otra parte, las conversiones obtenidas para los pares iónicos de contacto **12** y **13** ( $\Delta=\delta(F_m-F_p)= 5.2$  y  $5.3$  respectivamente) son muy diferentes, a las dos horas de reacción

el catalizador **12** alcanza un 93%, mientras que el complejo **13** solo llega al 25%. Estas distintas conversiones concuerdan con la inestabilidad y mayor reactividad del entorno 1,2-dimetilsilil(*terc*-butilamido) si se compara con sus isómeros 1,3-dimetilsilil(*terc*-butilamido).<sup>24a,34,36a</sup> En este caso, creemos que la alta concentración de MMA, una sustancia dadora, favorece reacciones colaterales de desactivación del complejo **13** generando especies inactivas como el complejo pentafluorofenilo **B** (esquema 18).<sup>24a</sup>

**b) Polimerización con  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .**

Los resultados obtenidos en la polimerización de MMA con los complejos **14-16** se resumen en la tabla 5, destacando como hecho significativo que mientras la especie **15** resulta ser activa, los complejos **14** y **16** son inactivos.

**Tabla 5.** Resultados de la polimerización de MMA con los complejos **14-16**.

Ensayo <sup>a</sup>	Catalizador	t (h)	conv. <sup>b</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	Triadas <sup>d</sup> (rr, mr, mm)	10 <sup>4</sup> Mn (exp) <sup>e</sup>	10 <sup>4</sup> Mw (exp) <sup>e</sup>	PDI <sup>e,f</sup>
6	<b>14</b>	0.5	0	-	-	-	-	-
7		2	0	-	-	-	-	-
8	<b>15</b>	0.5	47	100	63:33:5	4.25	5.61	1.32
9		2	92	49	63:34:3	6.72	9.39	1.39
10	<b>16</b>	2	0	-	-	-	-	-

a) Las polimerizaciones se realizaron en 4 mL de tolueno, 40 mg de precatalizador, T= 25 °C. b) conv.= (masa de polímero recuperado y seco/ masa de monómero usado) x 100. c) TOF= n(MMA)/ [n(cat) x t]. d) Tacticidad determinada por RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub>. e) Determinado por GPC con patrones de poliestireno. f) PDI=Mw/Mn.

La explicación del comportamiento catalítico de las especies pentafluorofenilaluminato **14-16** es su distinta estabilidad. Cuando estudiamos por RMN-<sup>1</sup>H la formación de los complejos pentafluorofenilos **A** y **B** a partir de los complejos **14** y **16** encontramos que la transferencia del grupo C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> ocurría a temperatura ambiente y sin necesidad de la presencia de sustancias dadoras (figura 7 y 8). Por tanto, creemos que la alta concentración de MMA favorece la transferencia de C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> y la inmediata formación de las especies inactivas **A** y **B**, explicándose así su inactividad.

Por su parte, el complejo **15** resulta más estable que los derivados **14** y **16**. Cuando estudiamos la formación del complejo **A** vimos que en ausencia de sustancias dadoras la especie **15** se mantenía como mayoritaria durante largos periodos de tiempo (figura 9). Por tanto, la mayor resistencia del derivado **15** a la transferencia de C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> justificará su moderada actividad catalítica<sup>8b</sup> y el 92 % de conversión que se alcanza a las dos horas de



reacción en las condiciones de polimerización. Es importante destacar que el comportamiento catalítico del complejo **15** es prácticamente igual que el observado para el catalizador **12** a pesar de tener fragmentos aniónicos distintos,  $[\text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  y  $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  respectivamente.

**c) Polimerización con  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .**

Como hemos descrito en el apartado anterior la reacción de los precursores **8-10** con un equivalente de  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  forma los sistemas catalíticos **17** y **18**. El complejo **17** se puede formar a partir del complejo bencilo **8** o bien desde el complejo metilo **9**. En ambos casos, los sustituyentes alquilo forman la molécula neutra  $\text{RCPH}_3$  y la estructura de complejo iónico  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]\}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**17**) resultante de la reacción es idéntica (esquema 19). Los resultados obtenidos en la polimerización de MMA con los catalizadores **17** y **18** se muestran en tabla 6.

**Tabla 6.** Resultados de la polimerización de MMA con los complejos **17** y **18**.

Ensayo <sup>a</sup>	Catalizador	t (h)	conv. <sup>b</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	Triadas <sup>d</sup> (rr, mr, mm)	10 <sup>4</sup> Mn (exp) <sup>e</sup>	10 <sup>4</sup> Mw (exp) <sup>e</sup>	PDI <sup>e,f</sup>
11	<b>17</b> <sup>g</sup>	0.5	95	235	63:33:5	6.64	8.66	1.30
12	<b>17</b> <sup>h</sup>	0.5	92	188	62:32:6	6.80	8.71	1.28
13		2	96	51	62:34:4	4.78	5.81	1.21
14	<b>18</b>	0.5	4	8	56:36:4	1.66	1.93	1.16
15		2	12	6	62:33:5	2.25	3.00	1.33

a) Las polimerizaciones se realizaron en 4 mL de tolueno, 40 mg de precatalizador, T= 25 °C. b) conv.= (masa de polímero recuperado y seco/ masa de monómero usado) x 100. c) TOF=  $n(\text{MMA})/[\text{n}(\text{cat}) \times t]$ . d) Tacticidad determinada por RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub>. e) Determinado por GPC con patrones de poliestireno. f) PDI=Mw/Mn. g) Obtenido a partir del complejo **8**. h) Obtenido a partir del complejo **9**.

Como era de esperar el complejo **17**, tanto si se genera a partir del derivado bencilo **8** del complejo metilo **9**, muestra un “idéntico” comportamiento catalítico. La tacticidad, PDI, Mn, Mw, conversiones y valores de TOF son muy similares debido a su idéntica estructura. Los altos valores de TOF y la conversión casi completa alcanzada a los 30 minutos de polimerización permiten clasificar al sistema **17** como muy activo<sup>8b</sup> en la polimerización de MMA.

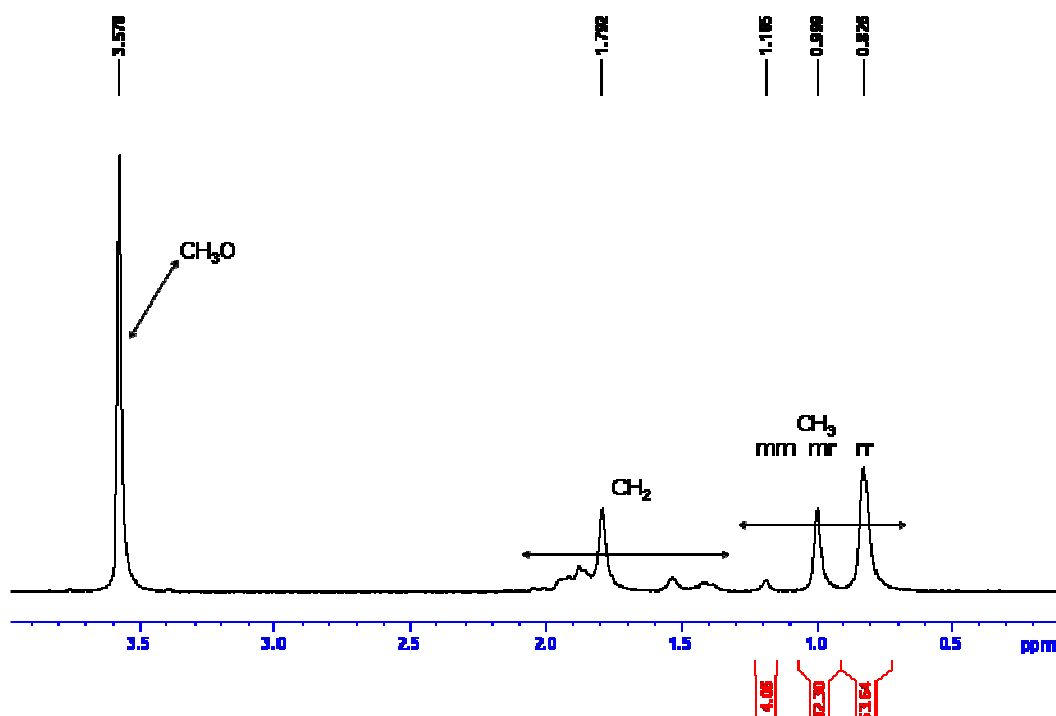
En contraste con lo observado para la especie activa **17** el catalizador **18** sólo alcanza conversiones de alrededor del 10%. La baja actividad catalítica del compuesto **18** pudiera deberse a su mayor reactividad e inestabilidad. En este caso, la inestabilidad del complejo  $\{\text{Zr}[(\text{C}_5\text{H}_3)\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2]^+\}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (**18**) se debe al entorno que el ligando

1,2-[dimetilsilil(*terc*-butilamino)] genera alrededor del centro metálico.<sup>24a,34,36a</sup> Como mencionamos anteriormente la esfera de coordinación de las especies 1,2 disustituidas es mucho más despejada y por lo tanto el centro metálico mucho más reactivo, participando con facilidad en reacciones de desactivación. Esto unido al carácter disociado de del anión no coordinante  $[B(C_6F_5)_4]^-$  de la especie **18** hace que sea un complejo altamente inestable. Por tanto, creemos que en las condiciones de polimerización los procesos de desactivación del complejo **18** serán más rápidos y frecuentes que para su isómero correspondiente **17**, pudiéndose justificar así su pobre comportamiento catalítico.

### ***3.2.3. Caracterización del PMMA, eficiencia, pruebas experimentales y propuesta de un mecanismo de reacción para la polimerización de MMA catalizada por los complejos 11-18.***

- ***Caracterización del PMMA.***

Los PMMA generados por los catalizadores **11-18** son de alto peso molecular ( $M_n \text{ exp} > 1 \times 10^4$ ) y distribuciones estrechas de pesos moleculares ( $PDI = 1.16-1.39$ ). Todos los polímeros han sido analizados por RMN-<sup>1</sup>H obteniéndose espectros prácticamente idénticos. En todos los casos, (ensayos 1-15) las señales de los grupos CH<sub>3</sub> unidos a los átomos de carbono estereogénicos de la cadena permiten describir a los PMMA como polímeros predominantemente sindiotácticos, mostrando una abundancia de la triada rr entre el 59 y el 65% (figura 11). Las distribuciones de las triadas son similares en todos los polímeros aislados lo que indica que las polimerizaciones de MMA catalizadas por los complejos **11-18** siguen el mismo mecanismo de reacción.



**Figura 11.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el PMMA.

Como vimos en la introducción de este capítulo es posible establecer que mecanismo controla la polimerización a partir de la prueba de las triadas.<sup>12c,27</sup> Para sistemas catalíticos donde la relación  $2[\text{rr}]/[\text{mr}]$  sea 1 el mecanismo que controla el proceso es el mecanismo de control de sitio, mientras que si se cumple que  $4[\text{mm}][\text{rr}]=1$  el mecanismo de control de final de cadena es el que lleva el control de la polimerización. Los resultados de la prueba de las triadas para los sistemas de mayor actividad se muestran en la tabla 7.

**Tabla 7.** Tacticidad y prueba de las triadas.

Ensayo	Catalizador	conv. <sup>b</sup>	t (h)	Triadas (rr, mr, mm) <sup>c</sup>	$2[\text{rr}]/[\text{mr}]^{\text{d}}$	$4[\text{mm}][\text{rr}]/[\text{mr}]^2^{\text{e}}$
1	<b>11</b>	95	0.5	65:32:3	4.06	0.76
3	<b>12</b>	93	2	59:33:8	3.57	1.73
5	<b>13</b>	25	2	60:36:4	3.33	0.74
9	<b>15</b>	92	2	63:34:3	3.70	0.65
11	<b>17<sup>f</sup></b>	95	0.5	62:35:3	3.54	0.61
13	<b>17<sup>g</sup></b>	96	2	62:34:4	3.64	0.86
15	<b>18</b>	12	2	62:33:5	3.75	1.13

a) Las polimerizaciones se realizaron en tolueno, 40 mg de precatalizador,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . b) conv.= (masa de polímero recuperado y seco/ masa de monómero usado)  $\times 100$ . c) Tacticidad determinada por RMN- $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$ , d) Mecanismo de control de sitio:  $2[\text{rr}]/[\text{mr}] = 1$ , e) Mecanismo de control de final de cadena:  $4[\text{mm}][\text{rr}]/[\text{mr}]^2 = 1$ , f) Obtenido a partir del complejo **8**, g) Obtenido a partir del complejo **9**.

Los valores encontrados para la relación  $4[\text{mm}][\text{rr}]/[\text{mr}]^2$  (0.61-1.73) indican que la polimerización es controlada mayoritariamente por el mecanismo de control de final de cadena. Además, todos los valores de la relación  $2[\text{rr}]/[\text{mr}]$  (3.33- 4.06) están muy alejados de 1 lo que permite descartar al mecanismo de control de sitio como el mecanismo que controle la polimerización de MMA.

- **Eficiencia.**

A pesar de los altos valores de conversión y de actividad catalítica de los complejos **11**, **12**, **15** y **17** su eficiencia es baja. Según los datos de la tabla 8 la cantidad de cadenas de PMMA formadas por centro metálico apenas llegan al 20 % de la cantidad esperada. Así, los pesos moleculares teóricos calculados a partir de la conversión, la cantidad de monómero y de la especie activa son siempre menores que los pesos moleculares experimentales obtenidos por GPC.

**Tabla 8.** Datos de GPC y eficiencia de los catalizadores **11-13**, **15**, **17** y **18** en la polimerización de MMA.

Ensayo <sup>a</sup>	Catalizador	10 <sup>4</sup> Mn calc <sup>b</sup>	10 <sup>4</sup> Mn exp <sup>c</sup>	PDI <sup>c</sup>	I <sup>d</sup> (%)
1	<b>11</b>	1.19	8.72	1.25	13.64
3	<b>12</b>	0.99	7.10	1.23	13.94
5	<b>13</b>	0.27	2.41	1.17	11.20
9	<b>15</b>	0.98	6.72	1.39	14.58
11	<b>17<sup>e</sup></b>	1.19	6.64	1.30	17.92
13	<b>17<sup>f</sup></b>	1.03	4.78	1.21	21.54
15	<b>18</b>	0.13	2.25	1.33	5.78

a) Las polimerizaciones se realizaron en 4 mL de tolueno, 40 mg de precatalizador, T= 25 °C. b) Mn(calc)= Pm(MMA) x ([monómero]/[precat]) x conv. c) Determinado por GPC con patrones de poliestireno, d) I= (Mn (calc)/ Mn (exp)) x 100, e) Generado a partir del precatalizador **8**, f) Generado a partir del precatalizador **9**.

Según la bibliografía, valores similares de eficiencia se han encontrado para complejos catiónicos monociclopentadienilo de metales del grupo IV donde la inestabilidad es la causa de la baja eficiencia, por ejemplo, el complejo Cp\*TiMe<sub>3</sub> polimeriza MMA con una eficiencia del 15 %.<sup>59</sup>

Hasta el momento nos hemos referido a la transferencia de C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> como único proceso de desactivación para los complejos catiónicos **11** al **18**; demostrándose por RMN-<sup>1</sup>H la formación inmediata de los complejos pentafluorofenilo **A** y **B** para los sistemas inactivos **14** y **16**. No obstante, es posible que la gran reactividad del MMA, su capacidad coordinativa y la alta concentración del monómero durante la polimerización favorezcan

otros procesos de desactivación que justifiquen la baja eficiencia observada para los catalizadores **11-13**, **15**, **17** y **18**. En la bibliografía existen descritos procesos catalíticos donde la desactivación de las especies activas está favorecida por la alta concentración del monómero. Por ejemplo, la alta concentración de estireno<sup>37</sup> y etileno<sup>38</sup> provocan la reducción del centro metálico,  $Ti^{4+}$  y  $Zr^{4+}$  a complejos inactivos de  $Ti^{3+}$  y  $Zr^{3+}$ , respectivamente, lo que disminuye la actividad y la eficiencia de los catalizadores involucrados.

• **Estudio de polimerización de MMA con distintos equivalentes de cocatalizador.**

Como hemos mencionado en la introducción de este capítulo la cantidad de equivalentes de cocatalizador puede determinar el mecanismo de polimerización en procesos catalíticos que transcurren por coordinación-adición de MMA. Con el objetivo de aportar pruebas experimentales que descarten posibles cambios en el mecanismo de reacción hemos estudiado las polimerizaciones del precatalizador **8** con distintos equivalentes de  $B(C_6F_5)_3$  y del precatalizador **9** con distintos equivalentes de  $Al(C_6F_5)_3$ .

Las polimerizaciones de MMA realizadas empleando distintas cantidades del complejo neutro de partida **8** y distintas relaciones molares de este con el cocatalizador  $B(C_6F_5)_3$  (tabla 9) nos indica que mientras menor es la cantidad del complejo **11** en el medio de reacción menor es la conversión que se obtiene. En consecuencia, creemos que la especie activa debe ser el complejo iónico **11** formado "in situ" o una especie derivada de este.

**Tabla 9.** Resultados de la polimerización de MMA con el precatalizador **8** y distintas cantidades del cocatalizador  $B(C_6F_5)_3$ .

Ensayo <sup>a</sup>	Equiv de $B(C_6F_5)_3$ <sup>b</sup>	t (min)	conv. (%) <sup>c</sup>	(rr: mr: mm) <sup>d</sup>
1	0.25	60	38	64: 33: 3
2	0.50	60	84	63: 32: 5
3	0.75	30	92	65: 30: 5
4	1.00	30	87-92	63: 32: 5

a) Las polimerizaciones se realizaron con 40 mg del precatalizador **8**, T= 25 °C, 4 mL de tolueno, 1 g de MMA, el PMMA se obtiene por precipitación de la mezcla de reacción en 100 mL de MeOH, b) Equivalentes de cocatalizador empleado en la formación del catalizador **11**, c) % conv= (g de PMMA/ g de MMA) x 100, d) Relación de triadas determinada por RMN-<sup>1</sup>H en  $CDCl_3$ .

Por otra parte, el hecho de que coexistan en la disolución la especie neutra **8** y la iónica **11** en presencia de un exceso de MMA y que la tacticidad del polímero resultante sea muy

similar en todos los casos (tabla 9) descarta el mecanismo bimetalico descrito por Collins<sup>5c</sup> donde intervienen una especie de zirconio neutra y otra catiónica.

Experimentos similares se han realizado con el precatalizador **9** y el cocatalizador  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , recordemos que de los complejos **14-16** derivados de este ácido de Lewis, sólo el complejo **15** es activo en la polimerización de MMA. Los resultados de las polimerizaciones de MMA con 1 y 2 equivalentes de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  se recogen en la tabla 10.

**Tabla 10.** Resultados de la polimerización de MMA con el precatalizador **9** y distintas cantidades del cocatalizador  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

Ensayo <sup>a</sup>	Equiv de $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ <sup>b</sup>	conv. (%) <sup>c</sup>	(rr: mr: mm) <sup>d</sup>
1	1	47	63: 33: 5
2	2	38	65: 28: 7

a) Las polimerizaciones se realizaron con 40 mg del precatalizador **9**, T= 25 °C, 4 mL de tolueno, 1 g de MMA, el PMMA se obtiene por precipitación de la mezcla de reacción en 100 mL de MeOH, b) Equivalentes de cocatalizador empleado en la formación del catalizador **15**, c) % conv= (g de PMMA/ g de MMA) x 100, d) Relación de triadas determinada por RMN-<sup>1</sup>H en  $\text{CDCl}_3$ .

El empleo de distintas cantidades del cocatalizador  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (ensayos 1 y 2, tabla 10) no afecta la relación de triadas y la microestructura del polímero resultante, por lo que podemos excluir a los mecanismos con especies enoaluminatos activas descritos por Chen<sup>1a,5f,8b,17</sup> como posibles mecanismos de polimerización para nuestros sistemas.

### • Estudio de reacciones de oligomerización de MMA.

El menor peso molecular de los oligómeros permite caracterizar con mayor facilidad los grupos terminales de la cadena y a partir de ellos, en general, se determina el mecanismo de polimerización. En nuestro caso, las reacciones de oligomerización se llevaron a cabo en las mismas condiciones que las polimerizaciones pero usando sólo la cuarta parte del monómero (0.25 g). Los catalizadores empleados son las especies catiónicas: **11**, **13**, **15** y **17**, esta selección permitirá estudiar la influencia de los tres aniones (**11**, **15**, **17**), los entornos 1,3 y 1,2 [disilil(*terc*-butil)amido]ciclopentadienilo del Zr (**11** y **13**) y la interacción catión-anión (**11**, **13**, **15** y **17**) en la polimerización de MMA.

Para que este apartado de caracterización resulte más sencillo a partir de ahora nos referiremos a los oligómeros de MMA obtenidos como **I-IV** según la especie activa que les dio origen **11**, **13**, **15** y **17** respectivamente (tabla 11).

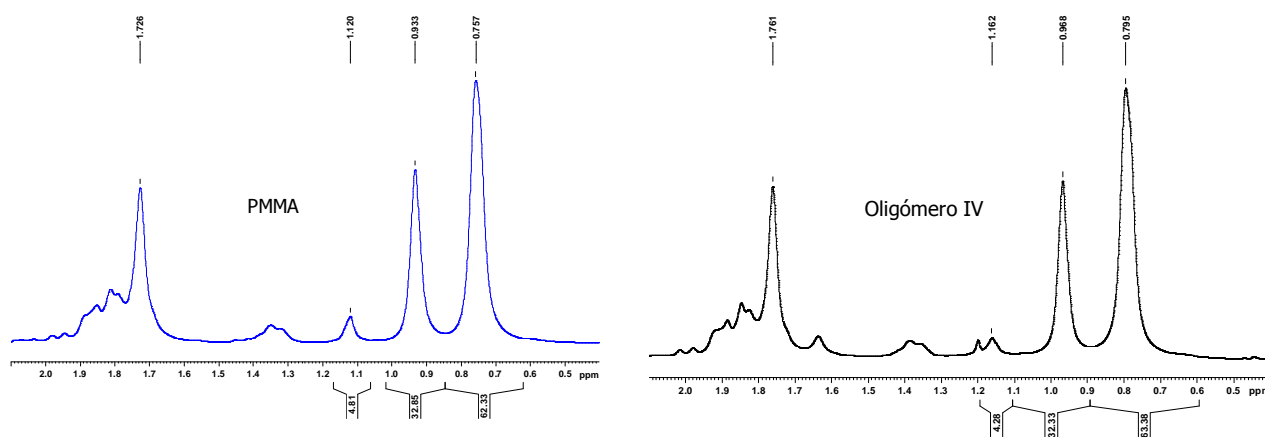
**Tabla 11.** Oligómeros de MMA aislados a partir de las especies activas **11**, **13**, **15** y **17**.

Complejo	<b>11</b>	<b>13</b>	<b>15</b>	<b>17</b>
Oligómero	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>

a) Las oligomerizaciones se realizaron en 4 mL de tolueno, 40 mg de precatalizador, T= 25 °C. y 0.25 g de MMA.

Estos oligómeros de MMA, **I-IV**, son aceites viscosos que no precipitan en MeOH acidificado debido a su bajo peso molecular, su separación de los componentes inorgánicos solubles en agua se realiza por métodos de extracción y decantación. La fracción orgánica resultante se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se concentra hasta eliminar todo el disolvente quedándonos con el oligometilmetacrilato.

Los oligómeros **I-IV** han sido caracterizados por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N y <sup>29</sup>Si con el propósito de determinar los grupos terminales de las cadenas de oligometilmetacrilato. Las señales mayoritarias de los espectros <sup>1</sup>H de los oligómeros **I-IV** coinciden con las señales observadas en los espectros de PMMA generado por los complejos **11-13**, **15**, **17** y **18**, (figura 12), manteniéndose el entorno mayoritariamente sindiotáctico (tabla 12) observado en los polímeros. Sin embargo, no ha sido posible determinar las señales de los grupos terminales de las cadenas de oligómeros de MMA.

**Figura 12.** RMN-<sup>1</sup>H correspondientes al PMMA y oligómero **IV** obtenidos con catalizadores bis-[dimetilsilil(terc-butilamido)ciclopentadienilo].

**Tabla 12.** Relación de triadas correspondientes a los oligómeros **I-IV** y PMMA.

Catalizador	Muestra estudiada.	Triadas (rr, mr, mm)
1,3-[Zr]---Bz---B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>11</b> )	<b>I</b>	62: 32: 6
1,2-[Zr]---Me---B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>13</b> )	<b>II</b>	59: 38: 3
1,3-[Zr]---Me---Al(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>15</b> )	<b>III</b>	64: 32: 4
1,3-[Zr] <sup>+</sup> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>17</b> )	<b>IV</b>	63: 33: 4
1,3-[Zr]---Me---Al(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>15</b> )	<b>PMMA</b>	63: 33: 5

[Zr]={Zr(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)-bis-[SiMe<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-N<sup>t</sup>Bu)]<sub>2</sub>}

• **Propuesta de mecanismo de polimerización.**

Las pruebas experimentales recogidas a lo largo de este estudio nos permiten establecer las siguientes conclusiones en relación a la naturaleza de las especies activas y a los mecanismos de coordinación-adición descritos en la bibliografía.

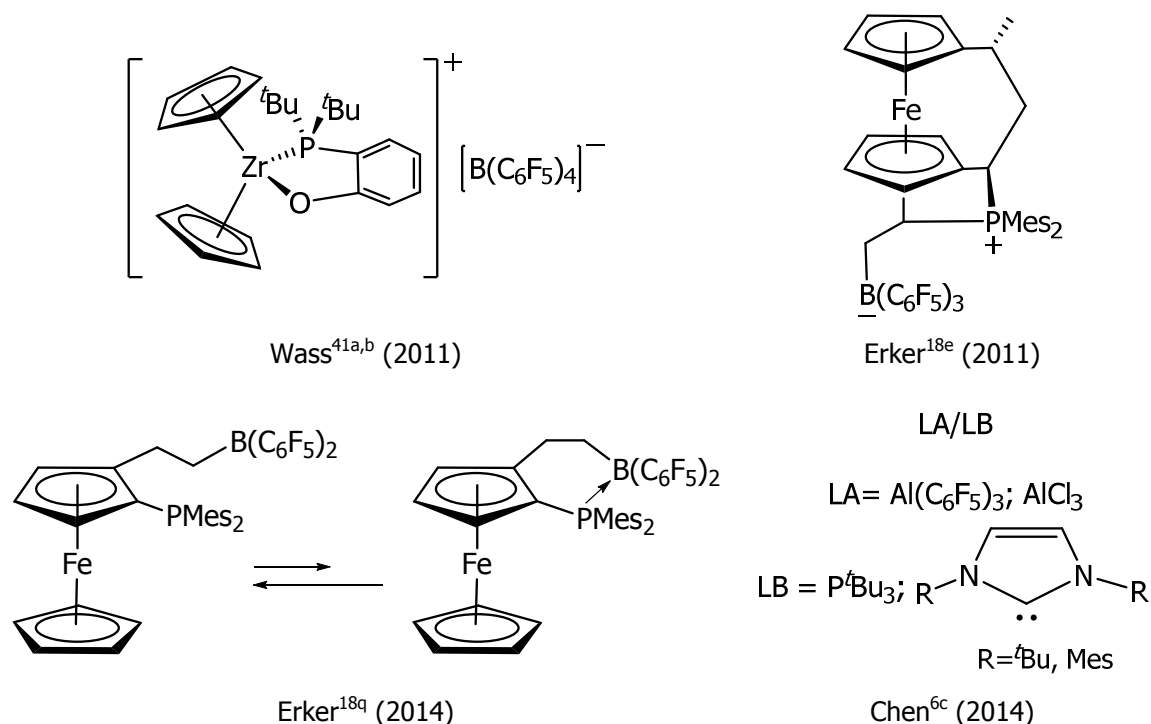
- 1) Los complejos iónicos disociados **11** y **17** son los más activos en la polimerización de MMA, lo que coincide con lo descrito en numerosos procesos catalíticos que involucran especies activas disociadas y sin disociar.<sup>1d,22a,33,39</sup>
- 2) Los complejos catiónicos que se desactivan por transferencia de C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> son las especies menos activas. La gran velocidad con que ocurre la transferencia de C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> en las especies **14** y **16**, derivadas del Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, justifica que sean inactivas en la polimerización de MMA.
- 3) Según los resultados de las polimerizaciones realizadas con el complejo **8** en presencia de 0.25, 0.50, 0.75 y 1 equivalente de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> no es necesario que coexistan las especies **8** y **11** para obtener un sistema catalítico activo, descartando así que nuestro mecanismo sea similar al mecanismo bimolecular descrito por Collins.<sup>5c</sup>
- 4) El empleo de distintos cocatalizadores, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> y [CPh<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], incluso un exceso de Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, sin que se vea afectado la relación de triadas y la microestructura del polímero resultante excluye a los mecanismos con especies enoaluminatos activas descritos por Chen como posibles mecanismos de polimerización para nuestros sistemas.<sup>1a,5f,8b,17</sup>



- 5) Los oligómeros **I-IV** fueron estudiados mediante HMBC  $^{15}\text{N}$  y  $^{29}\text{Si}$ , sin embargo, en ninguno de los espectros registrados se observan señales correspondientes a grupos sililamido o amido provenientes del catalizador. La ausencia de estos fragmentos en la cadena del oligómero indica que la polimerización no transcurre a través de un mecanismo de inserción-adición que involucre el fragmento sililamido unido al catión y descarta el mecanismo monometálico descrito por Yasuda.<sup>5b</sup>
- 6) De acuerdo con la prueba de las triadas el mecanismo que controla nuestra polimerización es el de final de cadena, por tanto, para nuestros catalizadores la estructura de la especie activa no influye de manera directa en el proceso de polimerización.

Una vez descartados los mecanismos de coordinación-adición descritos por Yasuda, Collins y Chen buscamos en la bibliografía otro sistema catalítico que fuera capaz de generar PMMA por un mecanismo distinto y con resultados catalíticos similares a los obtenidos por nuestros catalizadores **11-13**, **15**, **17** y **18**. Una posibilidad son los pares frustrados de Lewis (FLP), estos sistemas han demostrado ser capaces de polimerizar olefinas polares como el MMA y ésteres cíclicos.<sup>6,40</sup>

Como mencionábamos en la introducción los pares frustrados de Lewis (FLP) *clásicos* son pares de ácido de Lewis (LA) y base de Lewis (LB) estéricamente impedidos (figura 2). Sin embargo, recientemente se han descrito numerosos compuestos con una reactividad similar a los FLP clásicos y donde la débil interacción entre ambos fragmentos iónicos justifica su comportamiento frustrado.<sup>6c,18d,e,18q,19f,41</sup> Algunos de estos nuevos FLP se muestran en la figura 13.

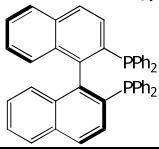


**Figura 13.** Ejemplos de pares iónicos con interacción débil clasificados como FLP.

Esta última definición de FLP pudiera aplicarse a nuestros complejos **11-18**, recordemos que cuando los caracterizamos encontramos que podían tener distintos grados de interacción entre sus fragmentos iónicos. Los complejos **12** y **13** según Horton, son pares iónicos de contacto mientras que el derivado **11** está al límite de esta interacción, por otra parte, los complejos **17** y **18** son pares iónicos disociados debido a la salida de los grupos alquilo correspondientes y la presencia del anión  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  coordinativamente saturado. Además, según trabajos anteriores sabemos que estos derivados de doble geometría forzada tienden a coordinar distintas moléculas que estabilizan sus centros metálicos alejando al anión de su centro metálico y formando en todos estos casos pares iónicos disociados (esquema 17 y 18).<sup>24a,34</sup> En consecuencia, creemos que los complejos altamente oxofílicos **11-13**, **15**, **17**, **18**, en presencia de una alta concentración de MMA, coordinan al menos una molécula de monómero formando pares iónicos del tipo FLP activos en la polimerización de MMA.

El comportamiento catalítico de los complejos **11-13**, **15**, **17**, **18** en la polimerización de MMA es similar al descrito para algunos FLP en la bibliografía.<sup>6a,6e,40a</sup> En la tabla 13 recogemos los datos más significativos a la hora de evaluar el comportamiento catalítico de los complejos **11-13**, **15**, **17**, **18** y los FLP.

**Tabla 13.** Conversión, TOF y características del PMMA obtenido con catalizadores de doble geometría forzada y su comparación con sistemas FLP descritos en la bibliografía.

Ensayo	Catalizador	conv. <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup>	10 <sup>4</sup> M <sub>n</sub> exp <sup>d</sup>	PDI <sup>d,e</sup>	Triadas <sup>f</sup> (rr, mr, mm)
1 <sup>a</sup>	<b>11</b>	95	235	8.72	1.25	65:32:3
3 <sup>a</sup>	<b>12</b>	93	49	7.10	1.23	59:33:8
5 <sup>a</sup>	<b>13</b>	25	13	2.41	1.17	60:36:4
9 <sup>a</sup>	<b>15</b>	92	49	6.72	1.39	63:34:3
11 <sup>a</sup>	<b>17<sup>g</sup></b>	95	235	6.64	1.30	62:35:3
13 <sup>a</sup>	<b>17<sup>h</sup></b>	96	51	4.78	1.21	62:34:4
15 <sup>a</sup>	<b>18</b>	12	6	2.25	1.33	62:33:5
16 <sup>40a</sup>	Al-MMA; ( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> P	100	800	28.3	1.42	75:23:1
17 <sup>6a</sup>	Al-0.5 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ; 	98.3	786	25.8	1.83	74 (rr)
18 <sup>6a</sup>	2 AlCl <sub>3</sub> , P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub>	66.7	22	2.55	1.91	69 (rr)
19 <sup>6a</sup>	2 AlEt <sub>3</sub> , PPh <sub>3</sub>	97.3	1.6	1.17	2.25	68 (rr)

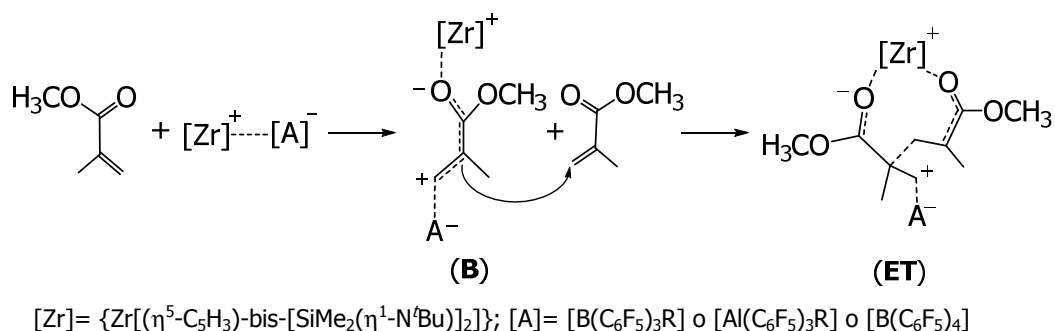
a) Las polimerizaciones se realizaron en 4 mL de tolueno con 40 mg de precatalizador, T= 25 °C y una relación Zr/MMA= 1/100, b) conv= (masa PMMA recuperado y seco/ masa de monómero usado) x 100, c) TOF= n(MMA)/[n(precat) x t], d) Determinado por GPC con patrones de poliestireno, e) PDI=Mw/Mn, f) Determinado por RMN-<sup>1</sup>H, g) Obtenido a partir del complejo **8**, h) Obtenido a partir del complejo **9**.

Según los datos de conversión y los valores de TOF de la tabla 13 algunos de estos sistemas FLP en son más activos que nuestros catalizadores, aunque los ensayos 16 y 17 fueron realizados con una mayor cantidad de MMA. No obstante, la tacticidad (triadas) de los PMMA aislados, mayoritariamente sindiotáctica, así como el control que ejercen estos sistemas sobre la polimerización (PDI) son similares a las observadas en nuestros sistemas por lo que el mecanismo a través del cual ocurre pudiera ser el mismo.

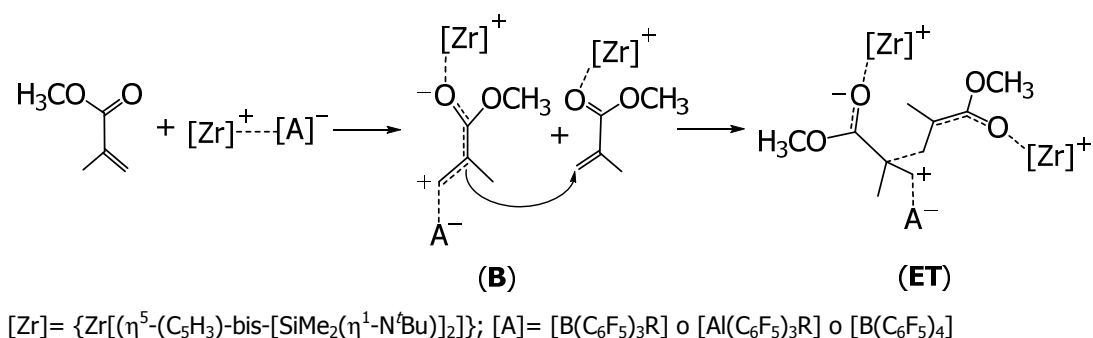
Como mencionamos en la introducción de este capítulo el mecanismo de polimerización planteado para los FLP en la polimerización de MMA (Lewis Pair Polymerization, LPP) se basa en estudios teóricos realizados con pares de Lewis, donde LB= P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>, PMes<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub> y LA= Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, y evidencias experimentales del proceso catalizado por FLP.<sup>6a,18b</sup> El mecanismo propuesto comienza con la coordinación del MMA al aluminio del Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> formando un aducto Al-MMA y sigue con la reacción de este aducto con las distintas bases formando la especie considerada como especie activa (esquema 8).<sup>6a,18b</sup> La reacción de propagación a partir de esta especie activa puede ser monometálica o bimetálica, aunque los cálculos realizados para ambos mecanismos indican que la adición de una molécula de

MMA activada está altamente favorecida por lo que es de esperar que el mecanismo bimetalico sea el más adecuado (esquema 8).<sup>6a,18b</sup>

Para nuestros sistemas **11-13**, **15**, **17** y **18** se puede plantear mecanismos y especies activas similares a las descritas para la LPP aunque con algunas diferencias en cuanto a la naturaleza de los LA, LB y la especie activa (esquema 20).



#### A. Mecanismo monometálico.



#### B. Mecanismo bimetalico.

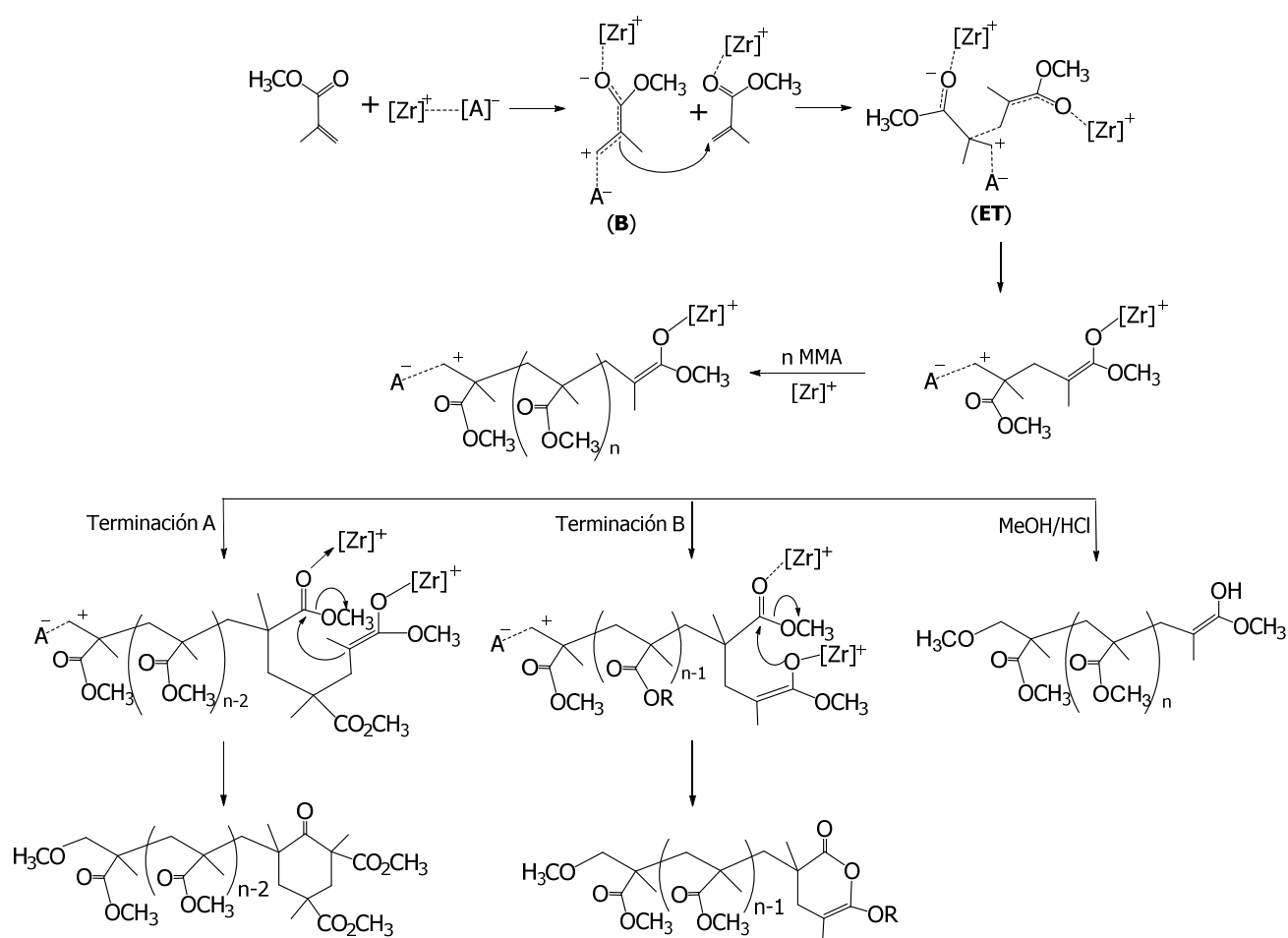
**Esquema 20.** Mecanismo de polimerización de MMA propuesto para los sistemas **11-13**, **15**, **17** y **18**.

En general, cuando los FLP son empleados como catalizadores de MMA el orden de adición de los reactivos es: LA primero, luego el MMA para que forme el aducto LA-MMA y posteriormente la LB formándose en ese paso la especie activa **A**. Otros órdenes de adición de LA, MMA y LB han sido estudiados pero en ningún caso se generan LFP activos en la polimerización de MMA.<sup>6a-c,6e,40a</sup> En nuestro caso el orden de adición es también importante, ya que para obtener sistemas activos es necesario que las especies iónicas **11-13**, **15**, **17** y **18** se generen previamente a la adición del MMA. En consecuencia, en nuestro caso proponemos que el fragmento catiónico metálico sea el ácido de Lewis (LA) y

el anión borato o aluminato la base de Lewis (LB). En el esquema 20 planteamos la reacción de iniciación, formación de la especie activa **B** y el **ET** para la polimerización de MMA a partir de los catalizadores **11-13**, **15**, **17** y **18**.

Según lo descrito en la bibliografía en una polimerización de pares frustrados de Lewis (LPP) de MMA va acompañado por reacciones laterales que implican la terminación del proceso y que obstaculizan el avance del proceso catalítico (esquema 9).<sup>6c</sup> Hechos experimentales que confirman estas reacciones laterales son valores de peso molecular mayores que los esperados, baja eficiencia de los catalizadores (llegando raramente a superar el 30 %), polidispersidades anchas y la incapacidad de producir copolímeros de bloques bien definidos a través de una copolimerización secuencial.<sup>6c</sup> Las dos posibles reacciones de terminación son una reacción de ciclación intramolecular que ocurre entre el antepenúltimo grupo de la cadena de MMA y el O del grupo éster-enolato activo unido al LA generando un terminal cíclico  $\beta$ -cetoéster (esquema 9)<sup>20-21</sup>, mientras que la segunda reacción de terminación propuesta consiste en un ataque nucleofílico del grupo éster-enolato unido al LA al penúltimo átomo de C del grupo éster de la cadena lo que genera un grupo terminal  $\delta$ -valerolactona (esquema 9), este grupo terminal ha sido descrito para la polimerización de MMA catalizada por el par iónico  $\text{NHO}/\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .<sup>6e</sup>

En la polimerización de MMA catalizada por los complejos **11-13**, **15**, **17** y **18** observamos las evidencias experimentales descritas para las reacciones de terminación de los sistemas FLP.<sup>6c</sup> Por ejemplo, nuestros catalizadores presentan baja eficiencia, nunca mayor del 22 %, pesos moleculares experimentales mayores que los teóricos y polidispersidades que pueden ser moderadas en algunos casos. En consecuencia, creemos que reacciones de ciclación similares a las propuestas para la LPP pudieran ser las reacciones terminales de nuestros sistemas (esquema 21).



**Esquema 21.** Propuesta de mecanismo de polimerización de MMA propuesto para los complejos **11-13**, **15**, **17** y **18**.

Otro posible proceso de terminación para la polimerización de MMA con FLP es la reacción de la cadena de polímero que está creciendo con el MeOH acidificado comúnmente adicionado al medio de reacción para detener la polimerización. En este caso los grupos terminales de las cadenas de PMMA serán los grupos CH<sub>3</sub>O y OH (esquema 21).<sup>6e</sup>

Con el objetivo de confirmar el mecanismo propuesto para los complejos **11-13**, **15**, **17** y **18**, esquema 21, hemos intentado el análisis de los oligómeros **I-IV** mediante Maldi-TOF. Sin embargo, hasta ahora no se han encontrado las condiciones óptimas para la vaporización de la muestra y la obtención del correspondiente espectro de masas. Por tanto, el mecanismo de polimerización del esquema 21 continúa siendo una propuesta para la formación de PMMA a partir de los sistemas **11-13**, **15**, **17** y **18**.

### 3.3. Bibliografía.

- (1) (a) Bolig, A. D.; Chen, E. Y. X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 32, 7943. (b) Boffa, L. S.; Novak, B. M., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4, 1479. (c) Lian, B.; Thomas, C. M.; Navarro, C.; Carpentier, J. F., *Organometallics*, **2007**, 26, 1, 187. (d) Strauch, J. W.; Fauré, J. L.; Bredeau, S.; Wang, C.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Luftmann, H.; Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7, 2089.
- (2) (a) Kaminsky, W.; Franck, J., *J. Analytical and Applied Pyrolysis.*, **1991**, 19, 0, 311. (b) Kaminsky, W.; Eger, C., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2001**, 58, 781.
- (3) Duval-Terrié, C.; Lebrun, L., *J. Chem. Ed.*, **2006**, 83, 3, 443.
- (4) Ballard, D. G. H.; Vanliend, P., *Makromol. Chem.*, **1972**, 154, 154, 177.
- (5) (a) Farnham, W. B.; Hertler, W. R., *U.S. Patent 4*, **1988**, 728, 728, 706. (b) Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yokota, K.; Miyake, S.; Nakamura, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 12, 4908. (c) Collins, S.; Ward, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 13, 5460. (d) Webster, O. W.; Hertler, W. R.; Sogah, D. Y.; Farnham, W. B.; RajanBabu, T. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 17, 5706. (e) Collins, S.; Nguyen, H.; Jarvis, A. P.; Lesley, M. J. G.; Kelly, W. M.; Reddy, S. S.; Taylor, N. J., *Macromolecules*, **2000**, 33, 5, 1508. (f) Chen, E. Y. X., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2004**, 42, 14, 3395. (g) Jensen, T. R.; Yoon, S. C.; Dash, A. K.; Luo, L.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 47, 14482.
- (6) (a) Zhang, Y.; Miyake, G. M.; John, M. G.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Chen, E. Y. X., *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 30, 9119. (b) Piedra-Arroni, E.; Amgoune, A.; Bourissou, D., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 25, 9024. (c) He, J.; Zhang, Y.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Chen, E. Y. X., *Macromolecules*, **2014**, 47, 22, 7765. (d) Hong, M.; Chen, E. Y. X., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2014**, 53, 44, 11900. (e) Jia, Y. B.; Wang, Y. B.; Ren, W. M.; Xu, T.; Wang, J.; Lu, X. B., *Macromolecules*, **2014**, 47, 6, 1966.
- (7) <http://www.rohmhaas.com/history/ourstory/innovationplexiglastriumphs.htm>
- (8) (a) Hatada, K.; Kitayama, T.; Ute, K., *Prog. Polym. Sci.*, **1988**, 13, 189. (b) Chen, E. Y. X., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 11, 5157. (c) Hsueh, M. L.; Ko, B. T.; Athar, T.; Lin, C. C.; Wu, T. M.; Hsu, S. F., *Organometallics*, **2006**, 25, 17, 4144. (d) Litvinenko, G.; Müller, A. H. E., *Macromolecules*, **1997**, 30, 5, 1253.

- (9) (a) Chung, T. C.; Rhubright, D., *Macromolecules*, **1993**, 26, 12, 3019. (b) Chung, T. C., *Macromolecules*, **1988**, 21, 4, 865.
- (10) (a) Cossee, P., *Tetrahedron Lett.*, **1960**, 12, 12. (b) Arlmann, E. J.; Cossee, P., *J. Catal.*, **1964**, 3, 99. (c) Arlmann, E. J., *J. Catal.*, **1964**, 3, 89.
- (11) (a) Collins, S.; Li, Y. F.; Ward, D. G.; Reddy, S. S., *Macromolecules*, **1997**, 30, 7, 1875. (b) Sogah, D. Y.; Hertler, W. R.; Webster, O. W.; Cohen, G. M., *Macromolecules*, **1987**, 20, 7, 1473. (c) Collins, S.; Ward, D. G.; Suddaby, K. H., *Macromolecules*, **1994**, 27, 24, 7222.
- (12) (a) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 11, 1143. (b) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4, 1253. (c) Coates, G. W., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4, 1223.
- (13) Stojcevic, G.; Kim, H.; Taylor, N. J.; Marder, T. B.; Collins, S., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2004**, 43, 41, 5523.
- (14) (a) Frauenrath, H.; Keul, H.; Höcker, H., *Macromolecules*, **2001**, 34, 1, 14. (b) Cameron, P. A.; Gibson, V. C.; Graham, A. J., *Macromolecules*, **2000**, 33, 12, 4329. (c) Bolig, A. D.; Chen, E. Y. X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 20, 5612.
- (15) Rodríguez-Delgado, A.; Chen, E. Y. X., *Macromolecules*, **2005**, 38, 7, 2587.
- (16) Ning, Y.; Chen, E. Y. X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8, 2463.
- (17) (a) Feng, S.; Roof, G. R.; Chen, E. Y. X., *Organometallics*, **2002**, 21, 5, 832. (b) Mariott, W. R.; Gustafson, L. O.; Chen, E. Y. X., *Organometallics*, **2006**, 25, 15, 3721.
- (18) (a) *Frustrated Lewis Pairs I Uncovering and Understanding Preface*, Stephan, D. W.; Erker, G., Eds.; Springer: New York, **2013**; Vol. 332. (b) *Frustrated Lewis Pairs II Expanding the Scope Preface*, Stephan, D. W.; Erker, G., Eds.; Springer: New York, **2013**; Vol. 334. (c) Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W., *Science*, **2006**, 314, 5802, 1124. (d) Stephan, D. W.; Erker, G., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2010**, 49, 1, 46. (e) Erker, G., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 29, 7475. (f) McCahill, J. S. J.; Welch, G. C.; Stephan, D. W., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2007**, 46, 26, 4968. (g) Sajid, M.; Klose, A.; Birkmann, B.; Liang, L.; Schirmer, B.; Wiegand, T.; Eckert, H.; Lough, A. J.; Froehlich, R.; Daniliuc, C. G.; Grimme, S.; Stephan, D. W.; Kehr, G.; Erker, G., *Chemical Science*, **2013**, 4, 1, 213. (h) Hounjet, L. J.; Bannwarth, C.; Garon, C. N.; Caputo, C. B.; Grimme, S.; Stephan, D.



- W., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2013**, 52, 29, 7492. (i) Menard, G.; Hatnean, J. A.; Cowley, H. J.; Lough, A. J.; Rawson, J. M.; Stephan, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 17, 6446. (j) Dobrovetsky, R.; Stephan, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 13, 4974. (k) Chernichenko, K.; Madarasz, A.; Papai, I.; Nieger, M.; Leskela, M.; Repo, T., *Nat. Chem.*, **2013**, 5, 8, 718. (l) Sajid, M.; Lawzer, A.; Dong, W.; Rosorius, C.; Sander, W.; Schirmer, B.; Grimme, S.; Daniliuc, C. G.; Kehr, G.; Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 49, 18567. (m) Sajid, M.; Elmer, L. M.; Rosorius, C.; Daniliuc, C. G.; Grimme, S.; Kehr, G.; Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 8, 2243. (n) Sajid, M.; Kehr, G.; Wiegand, T.; Eckert, H.; Schwickert, C.; Poettgen, R.; Cárdenas, A. J. P.; Warren, T. H.; Fröhlich, R.; Daniliuc, C. G.; Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 24, 8882. (o) Greb, L.; Daniliuc, C.-G.; Bergander, K.; Paradies, J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 22, 5876. (p) Chen, D.; Wang, Y.; Klankermayer, J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 49, 9475. (q) Wang, X.; Kehr, G.; Daniliuc, C. G.; Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 8, 3293. (r) Rocchigiani, L.; Ciancaleoni, G.; Zuccaccia, C.; Macchioni, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 1, 112. (s) Cárdenas, A. J. P.; Culotta, B. J.; Warren, T. H.; Grimme, S.; Stute, A.; Fröhlich, R.; Kehr, G.; Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 33, 7567. (t) Menard, G.; Stephan, D. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 36, 8396. (u) Menard, G.; Stephan, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6, 1796. (v) Normand, A. T.; Daniliuc, C. G.; Wibbeling, B.; Kehr, G.; Le Gendre, P.; Erker, G., *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 12, 4285. (w) Stephan, D. W., **2015**, 137, 32, 10018.
- (19) (a) Axenov, K. V.; Mömming, C. M.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G., *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 47, 14069. (b) Spies, P.; Erker, G.; Kehr, G.; Bergander, K.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Stephan, D. W., *Chem. Commun.*, **2007**, 47, 5072. (c) Spies, P.; Kehr, G.; Bergander, K.; Wibbeling, B.; Fröhlich, R.; Erker, G., *Dalton Trans.*, **2009**, 9, 1534. (d) Welch, G. C.; Stephan, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 7, 1880. (e) Geier, S. J.; Gilbert, T. M.; Stephan, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 38, 12632. (f) Stephan, D. W., *Accounts Chem. Res.*, **2015**, 48, 2, 306.
- (20) Mariott, W. R.; Rodríguez-Delgado, A.; Chen, E. Y. X., *Macromolecules*, **2006**, 39, 4, 1318.
- (21) Baskaran, D., *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 4, 521.

- (22) (a) Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 22, 10015. (b) Horton, A. D.; Orpen, A. G., *Organometallics*, **1991**, 10, 11, 3910. (c) Amo, V.; Andrés, R.; de Jesús, E.; de la Mata, F. J.; Flores, J. C.; Gómez, R.; Gómez-Sal, M. P.; Turner, J. F. C., *Organometallics*, **2005**, 24, 10, 2331. (d) Wondimagegn, T.; Xu, Z.; Vanka, K.; Ziegler, T., *Organometallics*, **2004**, 23, 16, 3847. (e) Gómez, R.; Gómez-Sal, P.; del Real, P. A.; Royo, P., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 588, 1, 22. (f) G. Thorn, M.; S. Vilardo, J.; E. Fanwick, P.; P. Rothwell, I., *Chem. Comm.*, **1998**, 22, 2427. (g) Scollard, J. D.; McConville, D. H.; Rettig, S. J., *Organometallics*, **1997**, 16, 8, 1810. (h) Gómez, R.; Green, M. L. H.; Haggitt, J. L., *Dalton Trans*, **1996**, 6, 939.
- (23) (a) Choukroun, R.; Wolff, F.; Lorber, C.; Donnadiou, B., *Organometallics*, **2003**, 22, 11, 2245. (b) Bertuleit, A.; Fritze, C.; Erker, G.; Fröhlich, R., *Organometallics*, **1997**, 16, 13, 2891. (c) Horton, A. D., *Organometallics*, **1992**, 11, 10, 3271. (d) Burlakov, V. V.; Pellny, P. M.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Shur, V. B.; Rosenthal, U., *Chem. Comm.*, **2000**, 3, 241.
- (24) (a) Cano, J.; Sudupe, M.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 45, 7572. (b) Bouwkamp, M. W.; de Wolf, J.; del Hierro Morales, I.; Gercama, J.; Meetsma, A.; Troyanov, S. I.; Hessen, B.; Teuben, J. H., *J Am Chem Soc*, **2002**, 124, 44, 12956. (c) Chen, E. Y. X.; Metz, M. V.; Li, L.; Stern, C. L.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 25, 6287.
- (25) Peat, I. R.; Reynolds, W. F., *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 13, 14, 1359.
- (26) Giardello, M. A.; Yamamoto, Y.; Brard, L.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11, 3276.
- (27) Bovey, F. A. *Structure of Chains by Solution NMR Spectroscopy*, Bovey, F. A. ed.: Pergamon: Oxford, **1989**.
- (28) Cui, C.; Shafir, A.; Reeder, C. L.; Arnold, J., *Organometallics*, **2003**, 22, 17, 3357.
- (29) (a) Lian, B.; Toupet, L.; Carpentier, J. F., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 17, 4301. (b) Spaether, W.; Kläü, K.; Erker, G.; Zippel, F.; Fröhlich, R., *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 8, 1411. (c) Soga, K.; Deng, H.; Yano, T.; Shiono, T., *Macromolecules*, **1994**, 27, 26, 7938.
- (30) Jin, J.; Chen, E. Y. X., *Organometallics*, **2002**, 21, 1, 13.
- (31) Rodríguez-Delgado, A.; Mariott, W. R.; Chen, E. Y. X., *Macromolecules*, **2004**, 37, 9, 3092.

- (32) He, X.; Yao, Y.; Luo, X.; Zhang, J.; Liu, Y.; Zhang, L.; Wu, Q., *Organometallics*, **2003**, 22, 24, 4952.
- (33) Jia, L.; Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J., *Organometallics*, **1997**, 16, 5, 842.
- (34) Sudupe, M., *Tesis Doctoral*, **2007**, Universidad de Alcalá.
- (35) (a) Horton, A. D.; de With, J., *Chem. Comm.*, **1996**, 11, 1375. (b) Horton, A. D.; de With, J., *Organometallics*, **1997**, 16, 25, 5424. (c) Horton, A. D.; de With, J.; van der Linden, A. J.; van de Weg, H., *Organometallics*, **1996**, 15, 12, 2672.
- (36) (a) Sudupe, M.; Cano, J.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G.; Frutos, L. M.; Castaño, O., *Organometallics*, **2010**, 29, 1, 263. (b) Cano, J.; Sudupe, M.; Royo, P., *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 21, 4448. (c) Cano, J., *Tesis Doctoral*, **2002**, Universidad de Alcalá. (d) Cano, J.; Royo, P.; Jacobsen, H.; Blacque, O.; Berke, H.; Herdtweck, E., *Eu. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 13, 2463. (e) Royo, P.; Cano, J.; Flores, M. A.; Peña, B., *Eur. Patent EP 1 225 179 A1*, **2001**, (Repsol).
- (37) Grassi, A.; Saccheo, S.; Zambelli, A.; Laschi, F., *Macromolecules*, **1998**, 31, 17, 5588.
- (38) Cam, D.; Sartori, F.; Maldotti, A., *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, 195, 8, 2817.
- (39) (a) Eisch, J. J.; Caldwell, K. R.; Werner, S.; Krueger, C., *Organometallics*, **1991**, 10, 10, 3417. (b) Chen, E. Y. X.; Marks, T. J., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4, 1391.
- (40) (a) Zhang, Y.; Miyake, G. M.; Chen, E. Y. X., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2010**, 49, 52, 10158. (b) Xu, T.; Chen, E. Y. X., *J. Am Chem. Soc.*, **2014**, 136, 5, 1774.
- (41) (a) Chapman, A. M.; Haddow, M. F.; Wass, D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 45, 18463. (b) Chapman, A. M.; Haddow, M. F.; Wass, D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 23, 8826. (c) Stephan, D. W.; Erker, G., *Chem. Sci.*, **2014**, 5, 7, 2625. (d) Erker, G., *Pure. Appl. Chem.*, **2012**, 84, 11, 2203. (e) Stephan, D. W., *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 30, 5740. (f) Stephan, D. W., *Dalton Trans.*, **2009**, 17, 3129.



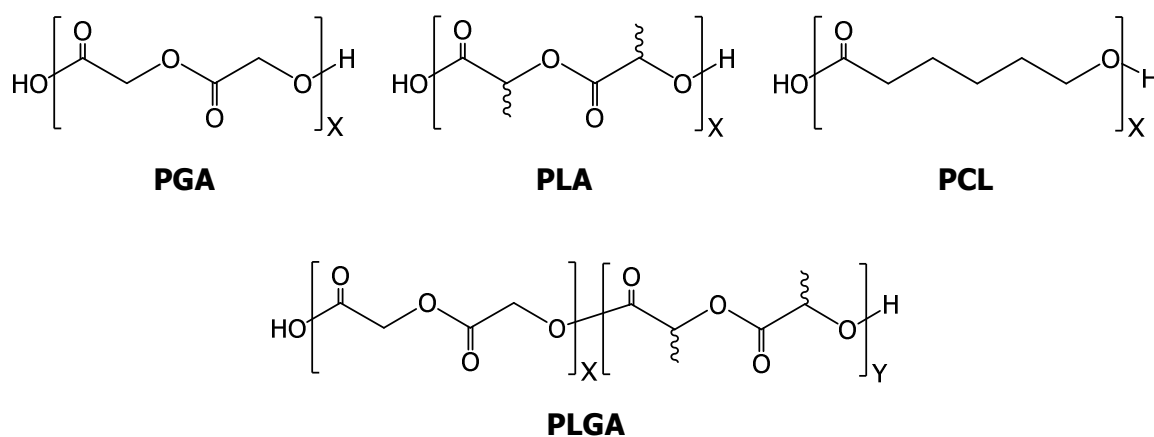
## *Capítulo 4.*

### *Polimerización de lactida.*



#### 4.1. Antecedentes bibliográficos.

Los poliésteres son materiales con propiedades mecánicas y térmicas similares a las poli- $\alpha$ -olefinas, aunque más respetuosos con el medio ambiente.<sup>1</sup> Estos polímeros se descomponen en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O por la acción de agentes medioambientales como el calor, la humedad ambiental y las enzimas por lo que son materiales biodegradables y bioasimilables.<sup>1</sup> Entre los poliésteres más estudiados se encuentran el poliglicolato (PGA), la polilactida (PLA), sus copolímeros (PLGA) y la policaprolactona (PCL) teniendo especial atención la polilactida ya que su monómero viene de fuentes renovables como el maíz y la remolacha (figura 1).<sup>1b,2</sup>



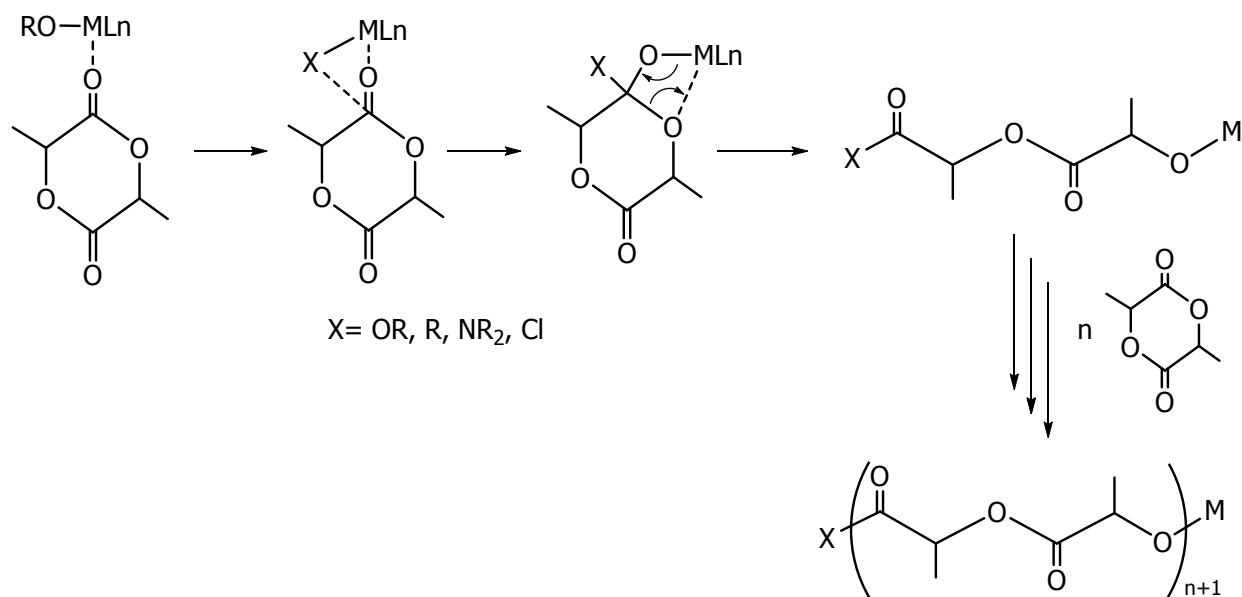
**Figura 1.** Estructura de los poliésteres más estudiados.

Los poliésteres se pueden sintetizar mediante dos vías, mediante la policondensación de los ácidos correspondientes o por polimerización por apertura de anillo (ROP). Cuando se emplea la condensación en la obtención de estos materiales las moléculas del monómero se unen a partir de la reacción del grupo ácido de una molécula y el grupo alcohol de otra, la repetición de este proceso hace crecer la cadena. El principal inconveniente de este método de síntesis es que a pesar de lograr altas conversiones, el peso molecular de las cadenas suele ser bajo.<sup>2b,3</sup>

##### 4.1.1. Mecanismo y consideraciones generales de la ROP.

La polimerización por apertura de anillo (ROP) es el método más adecuado para obtener poliésteres. En este proceso la interacción de un catalizador adecuado con la molécula cíclica correspondiente es lo que provoca la apertura del anillo y la formación del nuevo grupo iniciador que continúa la polimerización. Según la naturaleza del catalizador

empleado se han encontrado varios mecanismos de polimerización: catiónica,<sup>4</sup> aniónica,<sup>4c,5</sup> nucleofílica,<sup>6</sup> de coordinación-inserción<sup>7</sup> o de monómero activado.<sup>8</sup> Los mejores resultados catalíticos, mayores pesos moleculares y valores estrechos de PDI, se obtienen cuando la polimerización se produce por coordinación-inserción o a partir del monómero activado, siendo las rutas de síntesis más empleadas en procesos de ROP. Estos mecanismos de polimerización fueron descritos por Dittrich y Schulz<sup>7</sup> (coordinación-inserción) y Carpentier<sup>8</sup> (monómero activado), en las figura 2 y 3 se muestran para la lactida.<sup>7</sup>



**Figura 2.** Mecanismo de coordinación-inserción para la ROP.<sup>7</sup>

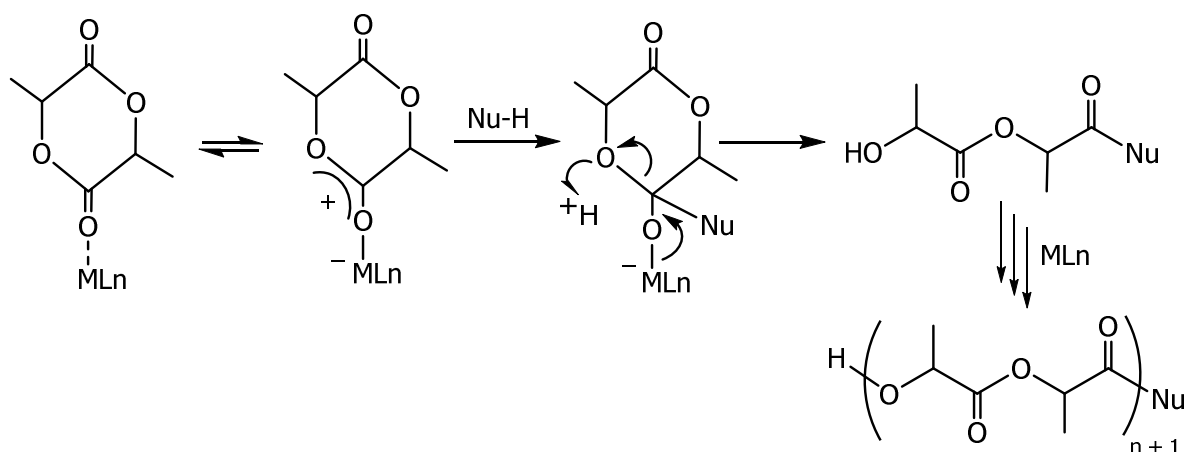
Según el mecanismo propuesto por Dittrich y Schulz<sup>7</sup> (figura 2) la coordinación de una molécula de lactida al centro metálico y el posterior ataque nucleofílico de uno de los sustituyentes del metal al carbono carbonílico del monómero, rompe el enlace  $C=O$  y provoca la apertura del anillo. La coordinación de una segunda molécula de lactida y el ataque nucleofílico del grupo alcoxo formado en la etapa anterior permite el crecimiento de la cadena polimérica. Por tanto, cualquier grupo enlazado al metal que pueda atacar al carbono carbonílico del éster provocando la apertura del anillo es un grupo iniciador adecuado para la ROP.<sup>7</sup>

El mecanismo de coordinación-inserción es típico de complejos en los que el grupo nucleófilo está enlazado covalentemente al centro metálico. Los grupos iniciadores más eficaces suelen ser grupos alcoxo, no obstante, han sido estudiados otros grupos iniciadores como los amido, alquilo o incluso cloro.<sup>1b,2a,9</sup> La mayor eficiencia de los grupos



alcoxo como iniciadores hace habitual la adición de alcoholes al sistema con el propósito de generar "in situ" enlaces M-OR que eleven la actividad del catalizador.

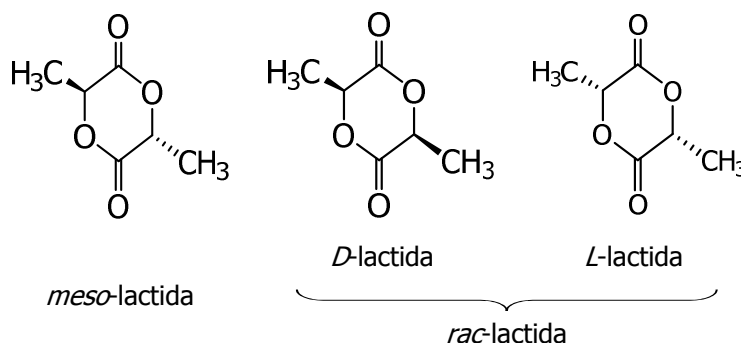
Por otra parte, en el mecanismo de monómero activado (figura 3) el grupo nucleófilo suele ser un agente externo, un alcohol o una amina, al que normalmente se denomina coiniador. En esta ruta la coordinación del monómero al metal, seguida del ataque nucleofílico del coiniador externo a la molécula cíclica coordinada provoca la apertura del anillo. La coordinación de nuevas unidades de monómero al centro metálico y nuevos ataques del nucleófilo hacen crecer la cadena de polímero (figura 3).<sup>8</sup>



**Figura 3.** Mecanismo de monómero activado para la ROP.<sup>8</sup>

#### 4.1.2. Tacticidad y control del proceso de polimerización.

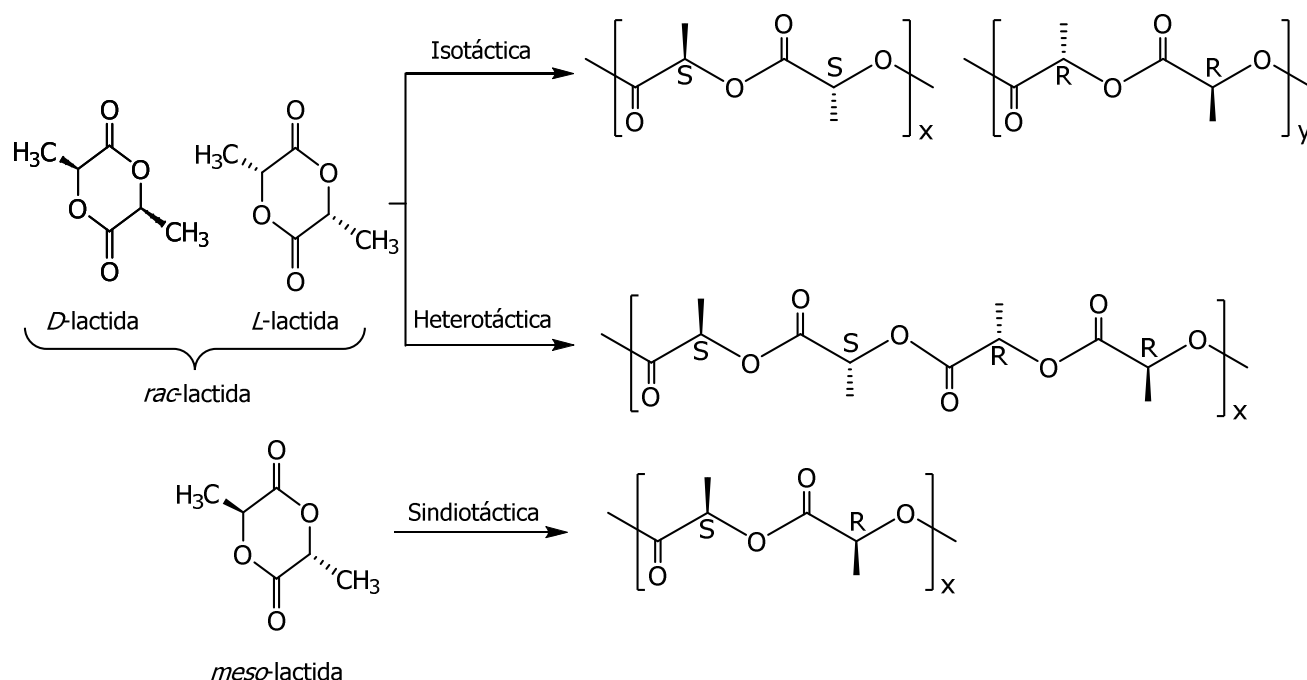
La presencia de dos centros quirales dentro de la molécula de lactida justifica la existencia de distintos isómeros de este monómero. La posición relativa de los grupos Me con respecto al plano de la molécula define la estructura de cada isómero (figura 4).



**Figura 4.** Isómeros de la lactida.

Estos centros quirales de la lactida introducen factores estereoquímicos en la polimerización que hay que tener en cuenta a la hora de analizar la microestructura. De

manera similar a lo que hemos visto para las poliolefinas y el PMMA, la polilactida puede ser isotáctica, sindiotáctica o atáctica (figura 5).<sup>9b</sup>

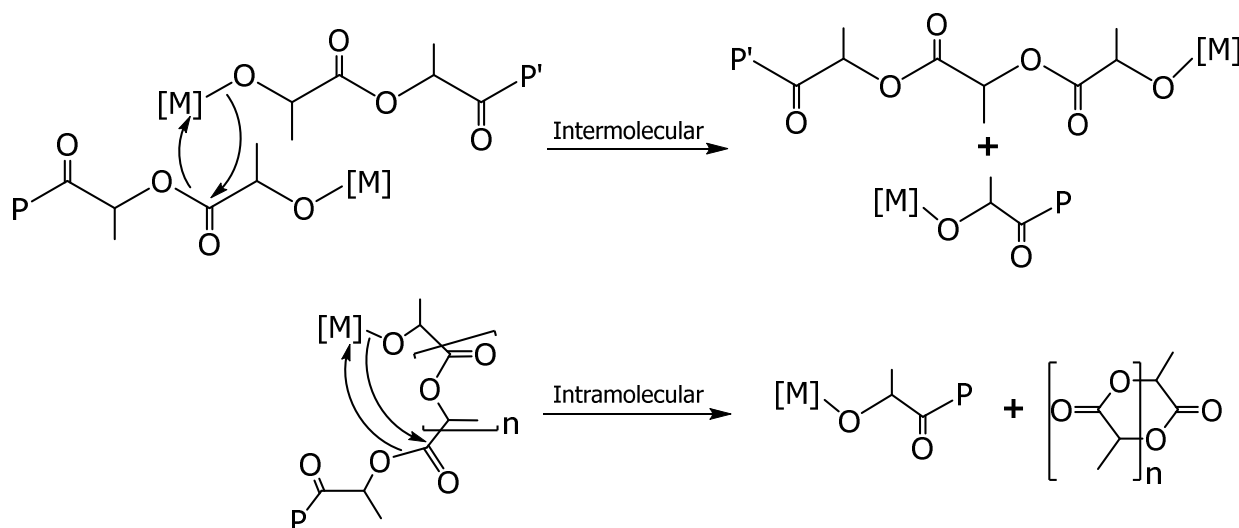


**Figura 5.** Tacticidades de la polilactida.<sup>9b</sup>

De esta forma la PLA isotáctica se corresponde con una configuración de los centros estereogénicos idéntica, siendo posible obtenerla a partir de los isómeros puros *D*-LA o *L*-LA. No obstante, si el catalizador tiene preferencia por uno de los isómeros de la mezcla racémica es posible obtener PLA isotáctica a partir de la *rac*-LA. La polilactida sindiotáctica se obtiene al polimerizar la meso-lactida quedando sus centros quirales dispuestos de manera alterna a lo largo de la cadena del polímero  $(-SR-SR-)_n$ .<sup>9b</sup> Como detalle interesante en la polimerización de la *rac*-Lactida encontramos que las unidades de *D*-LA y *L*-LA se pueden alternar de manera regular en la cadena generando una microestructura conocida como heterotáctica o disindiotáctica  $(-RR-SS-)_n$ .<sup>9b</sup> Por último, cuando no se repite ninguna de estas distribuciones la polilactida obtenida es atáctica y se obtiene cuando se polimeriza la *rac*-lactida o la *meso*-lactida (figura 5).<sup>9b</sup>

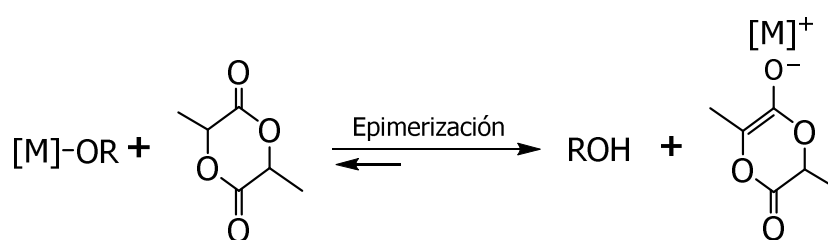
El peso molecular y la polidispersidad de los polímeros durante el proceso de ROP pueden verse afectados por distintos procesos. La principal reacción lateral observada en este tipo de polimerización es la transesterificación. Durante este proceso, en general, el grupo alcoxo unido al metal realiza un ataque nucleofílico a un carbono carbonílico de la cadena. Cuando el grupo alcoxo unido al metal ataca a un carbono carbonílico de otra cadena se

produce una transesterificación intermolecular, generando polímeros lineales con amplia distribución de pesos moleculares (esquema 1). Cuando el ataque se produce sobre un carbono carbonílico de la misma cadena se denomina transesterificación intramolecular y se genera entonces un polímero cíclico (esquema 1).<sup>1b</sup>



**Esquema 1.** Procesos de transesterificación intramolecular e intermolecular en un proceso de ROP.<sup>1b</sup>

La epimerización es otra posible reacción lateral en una polimerización por ROP, en este proceso el monómero, debido a un equilibrio cetoenólico, transfiere un protón al catalizador liberando el alcohol correspondiente.<sup>10</sup>



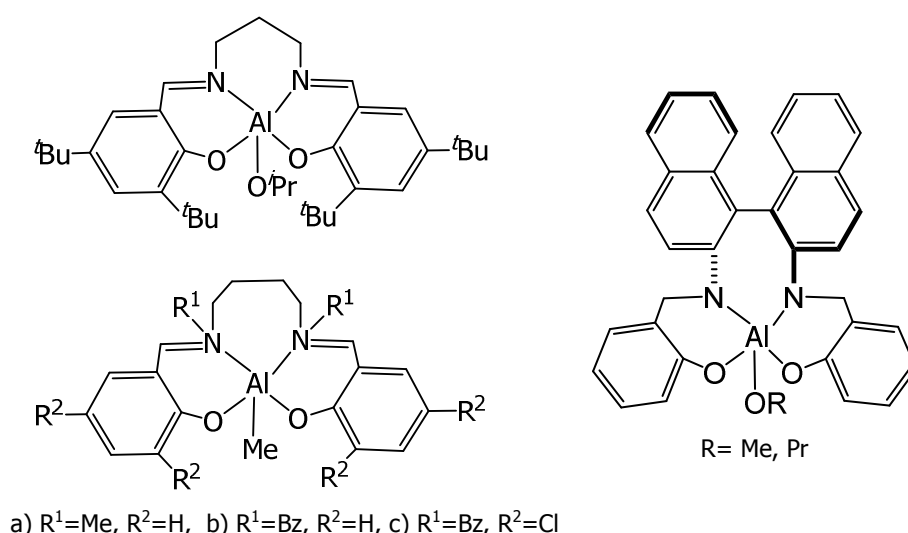
**Esquema 2.** Reacción de epimerización.

Otro aspecto que puede afectar al peso molecular y la polidispersidad de los poliésteres es la existencia de varios grupos iniciadores en la especie activa. En estos casos, sobre un mismo centro metálico crece más de una cadena de polímero por lo que el peso molecular experimental siempre es menor que el esperado. El grado de desviación del peso molecular dependerá del número de grupos iniciadores por centro activo.<sup>1b,5,9a,11</sup>

### 4.1.3. Catalizadores organometálicos para ROP.

Existe una amplia variedad de catalizadores organometálicos en procesos de ROP, en general, estos derivados presentan centros metálicos ácidos lo que favorece la coordinación del monómero al metal en el primer paso de los mecanismos de polimerización descritos por Dittrich y Schulz<sup>7</sup> (figura 2) y Carpentier<sup>8</sup> (figura 3). La primera generación de catalizadores organometálicos de ROP fueron complejos homolépticos como el bis(2-etilhexanoato) de estaño (II), trisisopropóxido de aluminio (III) o lactato de zinc (II), sin embargo, el control del peso molecular y la estereoquímica de los polímeros que generaban era muy bajo debido a procesos de transesterificación laterales.<sup>2b,12</sup> Para eliminar estos problemas en el control de la polimerización se han desarrollado otras generaciones de catalizadores con estructuras muy bien definidas.

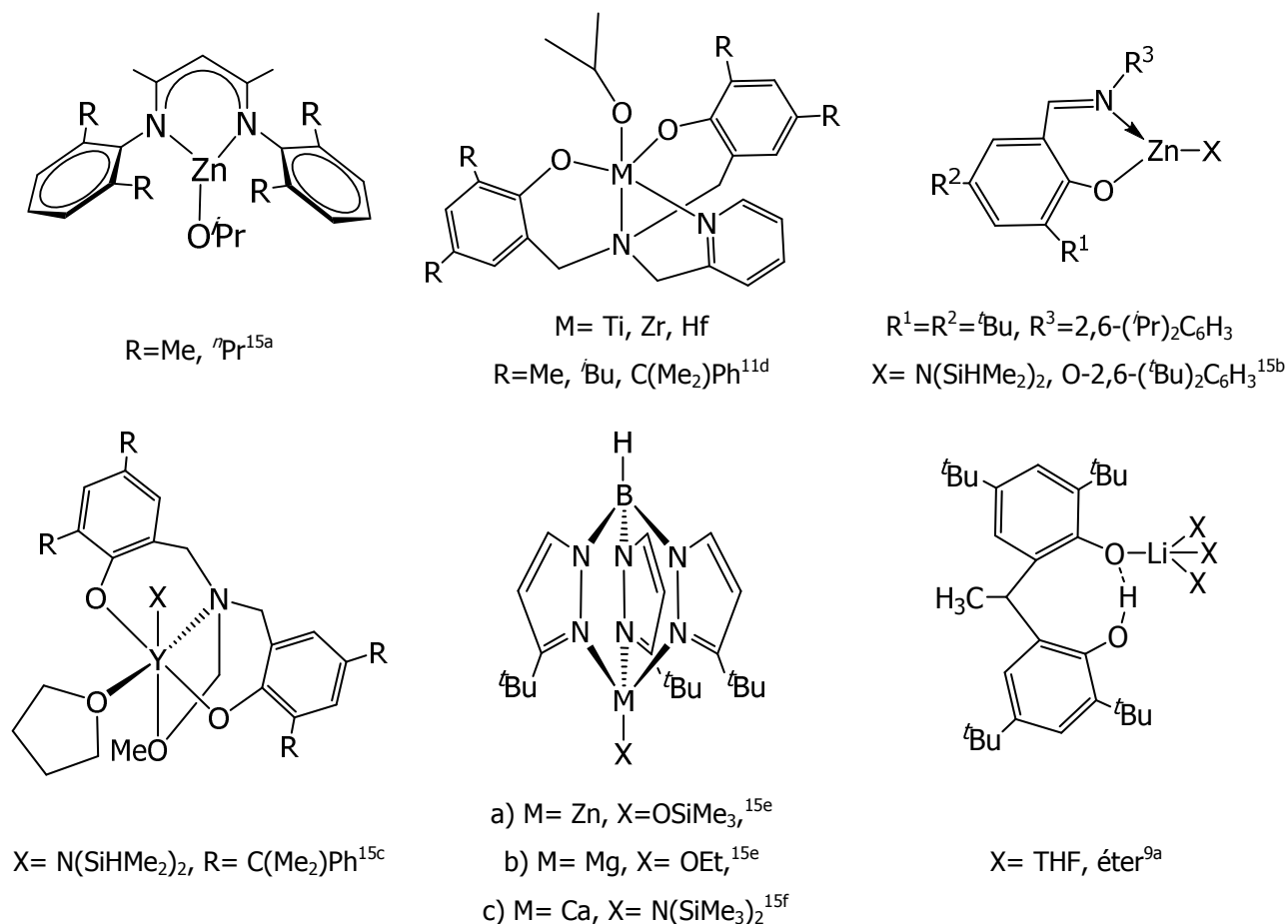
En las siguientes generaciones de catalizadores el empleo de ligandos polidentados resultó de gran ayuda a la hora de controlar la estereoquímica y las propiedades del polímero.<sup>13</sup> Recordemos que el primer paso de la ROP es la coordinación del monómero al centro metálico por lo que la geometría que imponga un ligando polidentado influirá significativamente en la manera en que el monómero se acerca al metal. Derivados de aluminio con ligandos iminofenolato (SALEN) y aminofenolato (SALAN) fueron los primeros catalizadores capaces de polimerizar *rac*-lactida estereoselectivamente (figura 6).<sup>14</sup>



**Figura 6.** Primeros catalizadores estereoselectivos en la polimerización de *rac*-lactida.<sup>14</sup>

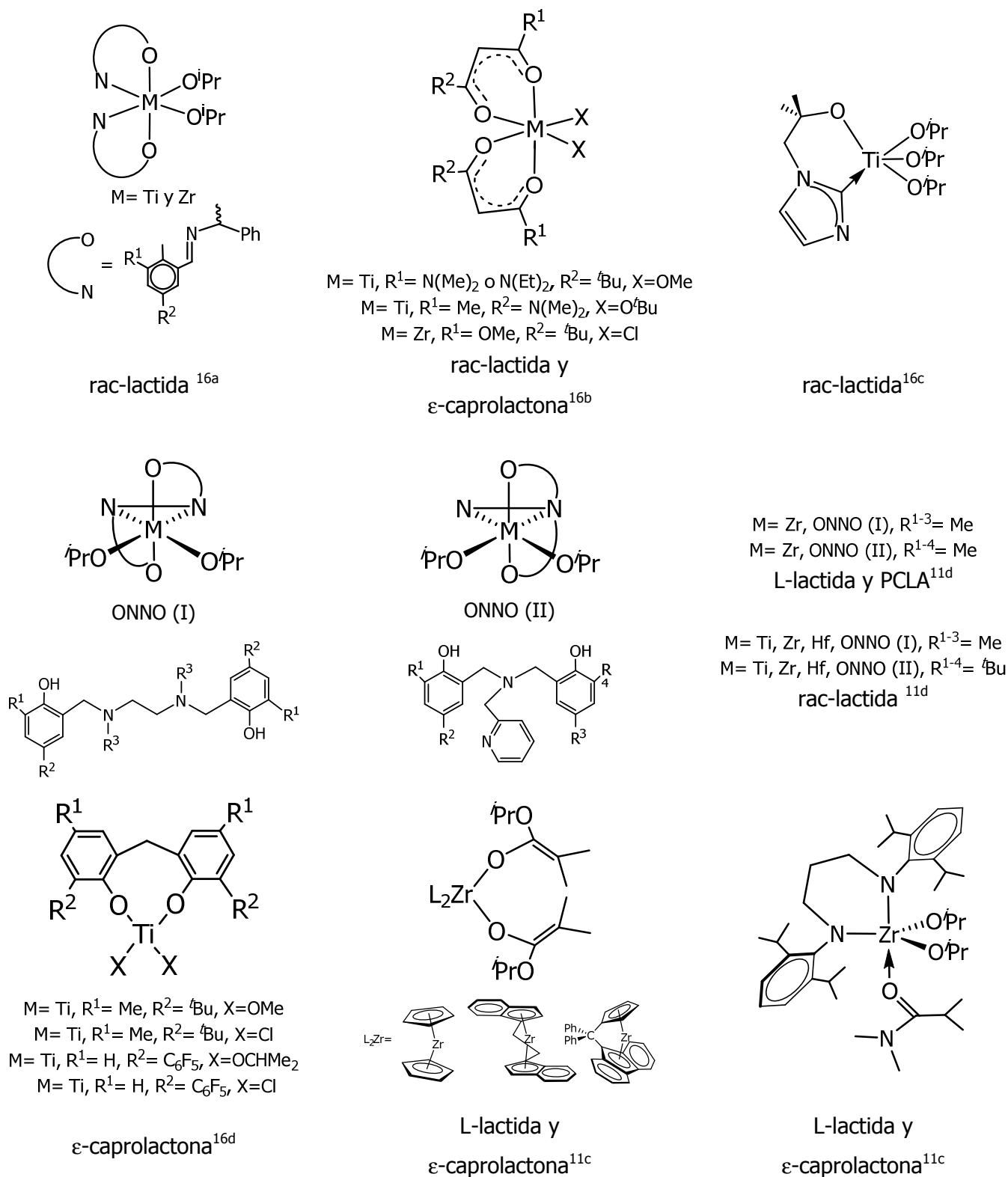
Otros ligandos que han destacado son los  $\beta$ -diiminato, bis-fenolato, fenol-imino (hemi-SALEN) y alcoxo-amino-bifenolato. El empleo de estos ligandos y otros que combinan

grupos funcionales similares ha permitido la síntesis de numerosos complejos activos en la polimerización de esteres cíclicos, algunos de ellos se muestran en la figura 7.<sup>9a,11d,15</sup>



**Figura 7.** Catalizadores activos en la ROP.

La naturaleza del centro metálico también influye de manera determinante en el proceso de ROP. Existe una gran variedad de catalizadores de metales alcalinos, alcalinos térreos, de transición y tierras raras (figura 6 y 7).<sup>1b,9a,11d,14-15</sup> Específicamente para metales del grupo IV la gran mayoría de los catalizadores sintetizados se pueden agrupar en derivados alcoxo soportados por ligandos polidentados como: fenoximino, bis-( $\beta$ -cetoaminidato), bis(iminofenolato) (ligando Salen), carbenos N-heterocíclicos, bis(fenoxo)amina, tris(alcoxo o ariloxo), metalloceno, amido, etc.<sup>11c,d,16</sup> Algunos de estos catalizadores de metales del grupo IV se ilustran en la figura 8.

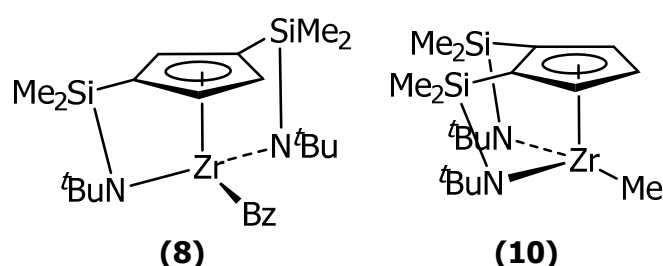


**Figura 8.** Complejos de metales del grupo IV activos en la polimerización de ésteres cíclicos.

## 4.2. Resultados y discusión.

### 4.2.1. Estudio de polimerización de *L*-lactida con los complejos 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilbencilo de zirconio (IV) (**8**) y 1,2-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilmetilo de zirconio (IV) (**10**).

En el apartado de estudios preliminares del capítulo 1 habíamos mencionado que los complejos 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilbencilo de zirconio (IV) (**8**) y 1,2-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilmetilo de zirconio (IV) (**10**) (figura 9) eran catalizadores activos en la polimerización de *L*-lactida.



**Figura 9.** Complejos 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilbencilo de zirconio (**8**) y 1,2-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilmetilo de zirconio (**10**) activos en ROP.

Teniendo en cuenta este estudio preliminar establecimos como las mejores condiciones de polimerización: temperatura de trabajo de 90 °C , 2 mL de tolueno como disolvente y 100 equivalente de monómero. Los resultados obtenidos con los catalizadores **8** y **10** para distintos tiempos de polimerización se muestran en la tabla 1. En general, el comportamiento catalítico de los complejos **8** y **10** es similar al descrito para otros catalizadores de metales del grupo IV.<sup>11b-d,17</sup>

Las *conversiones* obtenidas para los compuestos bencilo **8** y metilo **10** son altas, superando el 90 % para los ensayos 13<sup>b</sup>, 15<sup>b</sup> y 16. Para ambos complejos las conversiones aumentan en el tiempo, siendo el complejo **10** ligeramente más activo que el **8**. Esta mayor actividad puede justificarse por las diferentes esferas de coordinación de ambos complejos,<sup>18</sup> la esfera de coordinación del complejo **10** con los puentes sililamido de las posiciones 1 y 2 del anillo Cp es más abierta que la correspondiente al derivado **8** donde los puentes están en las posiciones 1 y 3 del anillo Cp. La mayor esfera de coordinación del derivado **10** debe facilitar la coordinación de la lactida al átomo de zirconio y en consecuencia aumentar ligeramente su actividad catalítica. La adición del alcohol

isopropílico (b, tabla 1) aumenta la conversión con respecto a los ensayos equivalentes sin isopropanol. Este hecho experimental coincide con la mayor efectividad de los grupos alcoxo como iniciadores de la ROP anteriormente comentada.<sup>1b,2a,9a-f</sup>

**Tabla 1.** Resultados de la polimerización de *L*-lactida para los complejos **8** y **10**.

Ensayo <sup>a</sup>	Catalizador	t(h)	conv. <sup>c</sup>	Mn (teórico) <sup>d</sup>	Mn (exp) <sup>e,f</sup>	PDI <sup>e,g</sup>
1 <sup>b</sup>	<b>8</b>	2.5	36	5184	nd	nd
2	<b>8</b>	2.5	16	2304	nd	nd
3 <sup>b</sup>	<b>10</b>	2.5	72	10368	5320	1.36
4	<b>10</b>	2.5	18	2592	nd	nd
5 <sup>b</sup>	<b>8</b>	6	80	11520	7383	1.98
6	<b>8</b>	6	62	8928	6702	1.75
7 <sup>b</sup>	<b>10</b>	6	96	13824	7255	1.70
8	<b>10</b>	6	60	8640	6685	1.48
9 <sup>b</sup>	<b>8</b>	8.5	81	11664	7180	1.58
10	<b>8</b>	8.5	64	4896	4100	1.95
11 <sup>b</sup>	<b>10</b>	8.5	96	13824	6402	1.52
12	<b>10</b>	8.5	61	8784	7988	1.98
13 <sup>b</sup>	<b>8</b>	16	94	13536	5952	1.51
14	<b>8</b>	16	79	11376	4158	1.92
15 <sup>b</sup>	<b>10</b>	16	97	13968	5535	1.61
16	<b>10</b>	16	89	12816	6399	1.72

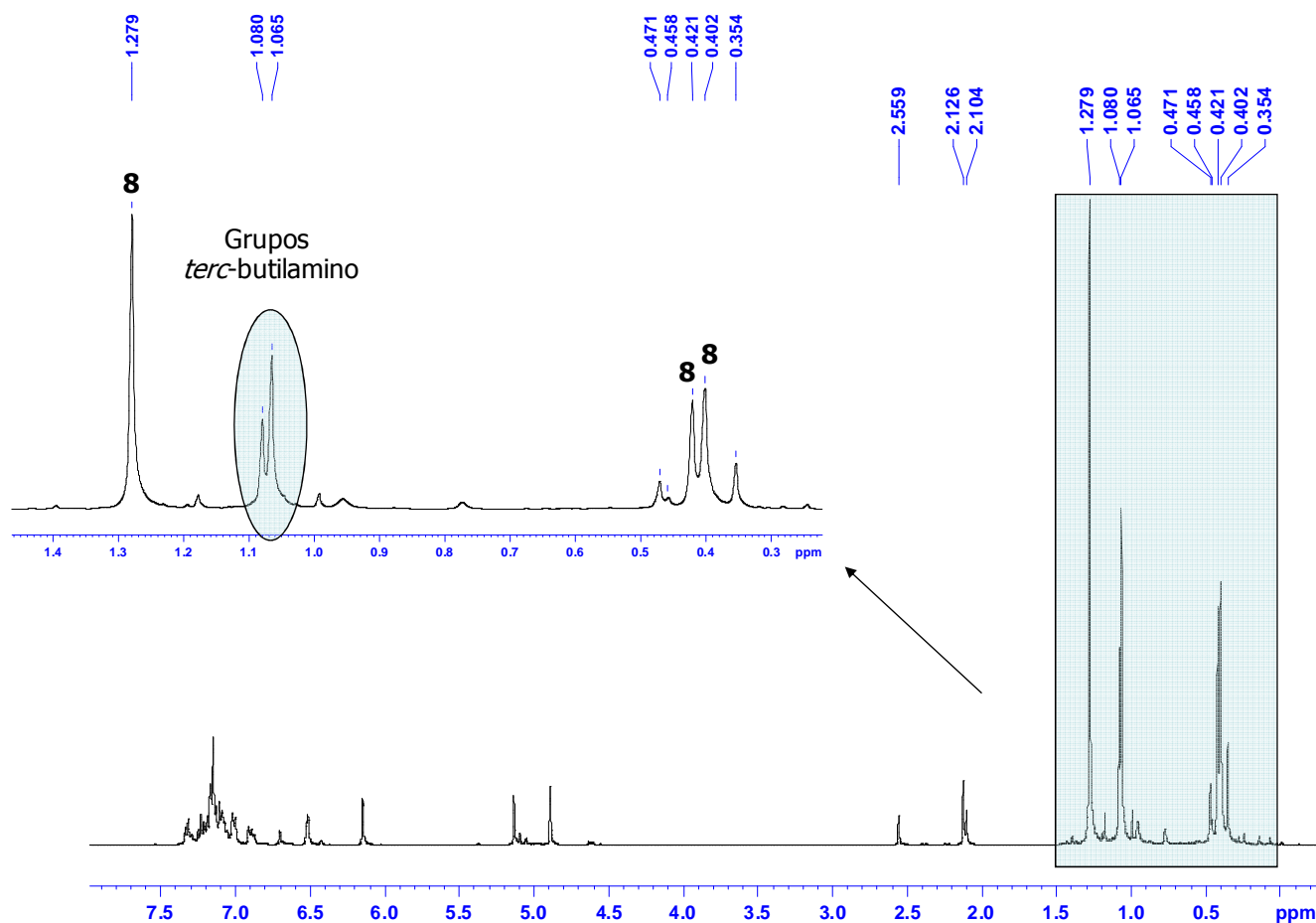
a) Todos los ensayos se han realizado en 2 mL de tolueno, 90 °C,  $1 \times 10^{-5}$  mol de [Zr] y [Zr]/[*L*-lactida]= 1/100, b) Ensayos con iniciador, Isopropanol. c) Determinado por RMN-<sup>1</sup>H, d) Mn (teórico)= conv x (n[monómero]/ n[Zr]) x Mw(Lactida), e) Determinado por GPC, f) Mn (exp)= 0.54 x Mn (GPC), g) PDI= Mw/Mn.

Los polímeros generados por los catalizadores **8** y **10** son de alto peso molecular, con valores de *polidispersidad* moderados (PDI= 1.36-1.95, tabla 1), sin embargo, los pesos moleculares experimentales (Mn experimental, tabla 1) son más pequeños que los esperados (Mn teórico, tabla 1) en todos los ensayos. Una posible explicación es la existencia de reacciones de transesterificación durante la polimerización. La transesterificación, en particular la intramolecular, provoca la disminución del peso molecular de los poliésteres tal y como mencionamos en la introducción de este capítulo.<sup>1b</sup> Otra posible justificación a las diferencias observadas entre los pesos moleculares teóricos y experimentales de la PLLA obtenida con complejos **8** y **10** es la existencia de varios grupos iniciadores a partir de los cuales crecería más de una cadena por centro metálico.<sup>1b,9a,11</sup>

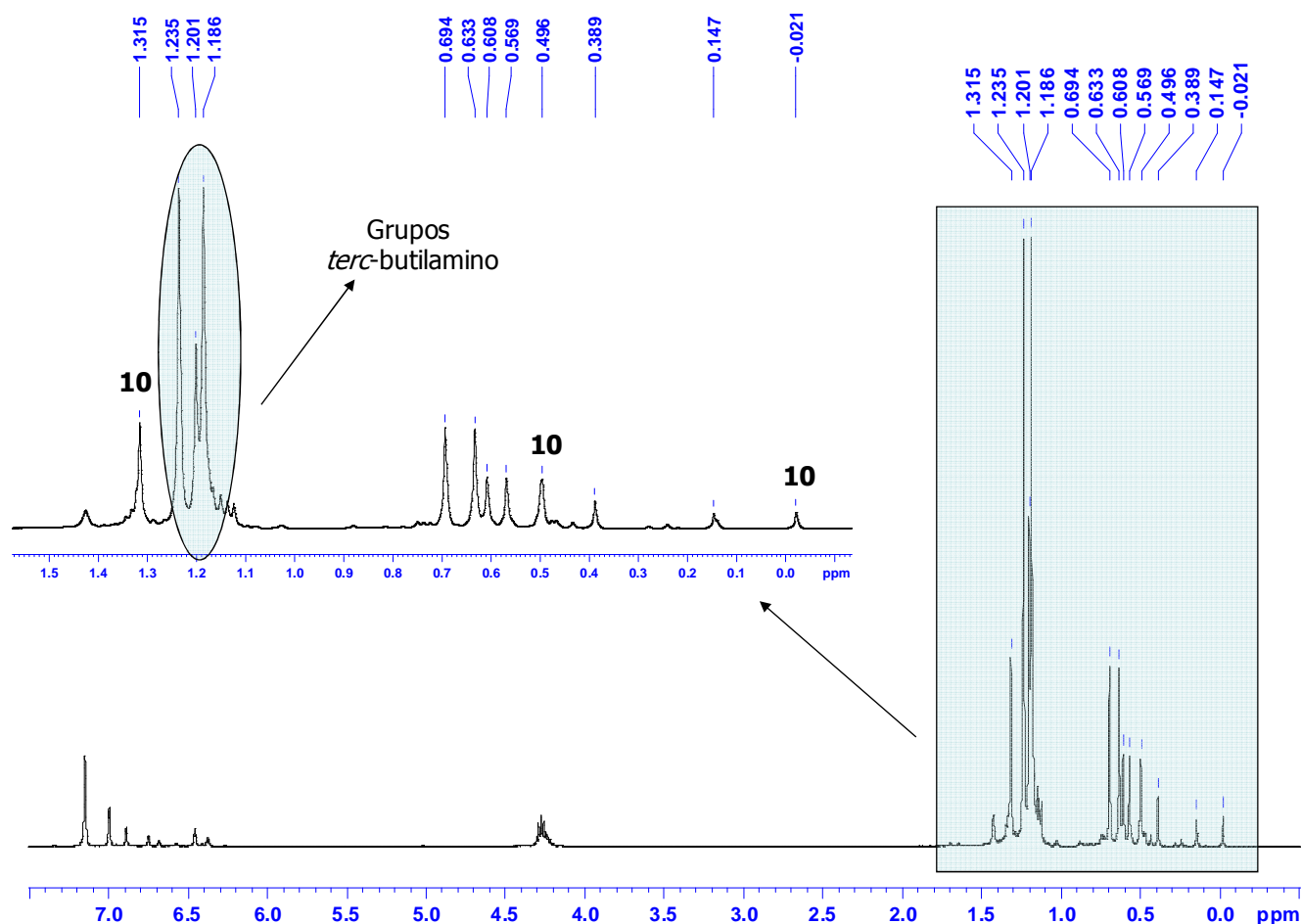
Con la idea de recoger evidencias experimentales sobre la estructura de la especie activa y su influencia sobre el proceso de polimerización de *L*-lactida se estudiaron mediante RMN-



$^1\text{H}$  las reacciones de los catalizadores **8** y **10** con un equivalente de alcohol isopropílico y bencílico en ausencia de lactida o con un equivalente de lactida. Las reacciones de los complejos **8** y **10** con los alcoholes o la *L*-lactida no son específicas, la presencia de varios complejos de estructura similar, además, de la superposición de las señales no permiten la asignación total de los espectros (figura 10 y 11). No obstante, la presencia de nuevos singletes entre 1.00 ppm y 1.20 ppm, zona del espectro característica de los grupo *terc*-butilamino, nos indica que al menos uno de los puentes sililamido de los complejos **8** y **10** se abre en esas condiciones generando nuevos complejos del tipo alquilalcoxo o dialcoxo.



**Figura 10.**  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}_2\text{Bz}]$  (**8**) +  $\text{BzOH}$ , al inicio de la reacción.



**Figura 11.**  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-[SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})\text{]}_2\}\text{Me}]$  (**10**) +  $i\text{PrOH}$ , al inicio de la reacción.

La posible formación de las especies alquilalcoxo o dialcoxo durante la polimerización de *L*-lactida con los complejos **8** y **10** puede justificar los menores pesos moleculares encontrados para la PLLA en esas condiciones. Estos nuevos complejos, alquilalcoxo o dialcoxo, con dos grupos iniciadores de la ROP y una mayor esfera de coordinación, debido a su único puente sililamido, pueden acomodar el crecimiento simultáneo de dos cadenas poliméricas sobre el mismo metal generando polímeros de pesos moleculares menores. Este comportamiento ha sido descrito para otros catalizadores de metales del grupo IV en varias ocasiones, siendo determinante la presencia de dos grupos iniciadores de la ROP y un centro metálico poco impedido estéricamente.<sup>11b-d,16d,19</sup>

Con el propósito de mejorar el comportamiento catalítico de los catalizadores **8** y **10** nos planteamos la síntesis, caracterización y estudio de nuevos complejos de doble geometría forzada en el proceso de ROP.

#### 4.2.2. Síntesis y caracterización de complejos alcoxo e iminoacilo de titanio y zirconio (IV).

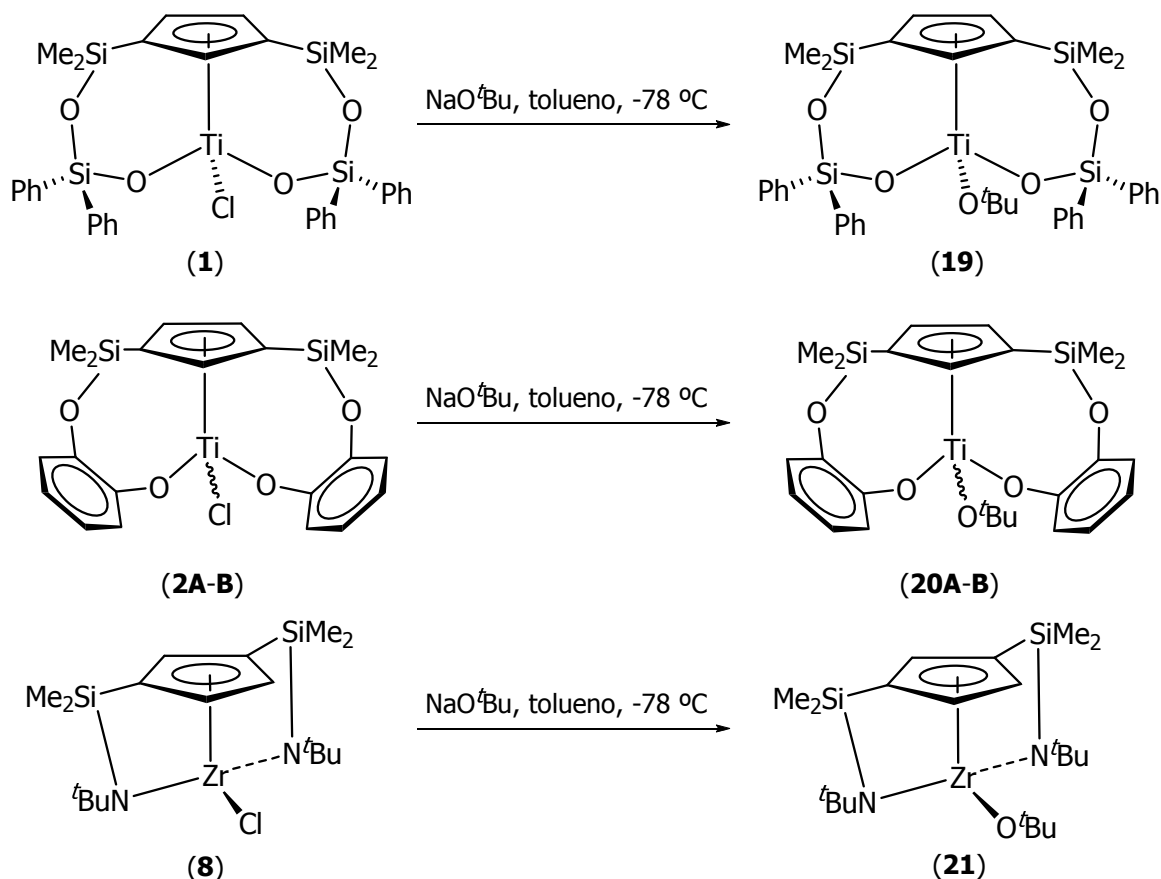
Como hemos mencionado los grupos alcoxo han sido descritos como los mejores grupos iniciadores para la polimerización de ROP<sup>1b,2a,9</sup> por esto creemos que la introducción de un sustituyente alcoxo en la esfera de coordinación del zirconio de nuestros complejos de doble geometría forzada y del titanio de los derivados dioxo descritos en el capítulo 1 mejorará el comportamiento catalítico de ambos tipo de complejos. Además, la presencia de este grupo alcoxo nos permitirá evaluar la influencia de este grupo iniciador en la actividad catalítica en ausencia de alcoholes que actúen como coiniciadores.

Por otra parte, la reacción de inserción de isocianuros en el enlace Zr-R de los complejos 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butilamido)]ciclopentadienilalquilo de zirconio y titanio ha sido previamente descrita por nuestro grupo de investigación.<sup>18</sup> En nuestro caso, proponemos la síntesis de nuevos complejos iminoacilos de zirconio y titanio que permitan evaluarlos como catalizadores de ROP.

#### Síntesis y caracterización de los complejos 1,3-[dimetilsilil(dioxo)]ciclopentadienil(*tert*)butóxido de titanio (IV) **19**, **20A-B** y 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butilamido)]ciclopentadienil(*tert*)butóxido de zirconio (IV) **21**.

En concreto, los nuevos complejos alcoxo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(SiMe}_2[\eta^1\text{-OSi(C}_6\text{H}_5)_2\text{O}])_2\}\text{O}^t\text{Bu}]$  (**19**),  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-1,3-[SiMe}_2(\eta^1\text{-1,2-OC}_6\text{H}_4\text{O})]_2\}\text{O}^t\text{Bu}]$  (**20A-B**) y  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-[SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{O}^t\text{Bu}]$  (**21**) se sintetizan por reacción de los derivados 1,3-[dimetilsilil(dioxo)]ciclopentadienilcloro de titanio (IV) **1** y (**2A-B**) y el compuesto 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butilamido)]ciclopentadienilcloro de zirconio (IV) (**7**) con un equivalente de NaO<sup>t</sup>Bu (esquema 3).

Los compuestos alcoxo **19-21** fueron obtenidos con buenos rendimientos, aislándose como sólidos cristalinos blancos los derivados **19** y **21** y rojos los compuestos de titanio **20A-B**. Estos complejos son sensibles al aire y a la humedad por lo que hay que almacenarlos en la caja seca donde permanecen inalterados por largos periodos de tiempo.



**Esquema 3.** Síntesis de complejos 1,3-[dimetilsilil(dioxo)]ciclopentadienil(*tert*)butóxido de titanio (IV) (**19** y **20A-B**) y 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butilamido)]ciclopentadienil(*tert*)butóxido de zirconio (IV) (**21**).

Los derivados alcoxo **19**, **20A-B** y **21** fueron caracterizados por RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y análisis elemental. Su comportamiento espectroscópico general coincide con una simetría  $\text{C}_s$  similar a la de los complejos de partida. Los complejos alcoxo **20** se aíslan como una mezcla de isómeros, **A** y **B**, manteniéndose lo observado para los compuestos cloro de partida **2A** y **2B** (capítulo 1). La relación de los isómeros **A** y **B** de los complejos *tert*-butóxido **20** es de 3.55/1 en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a temperatura ambiente.

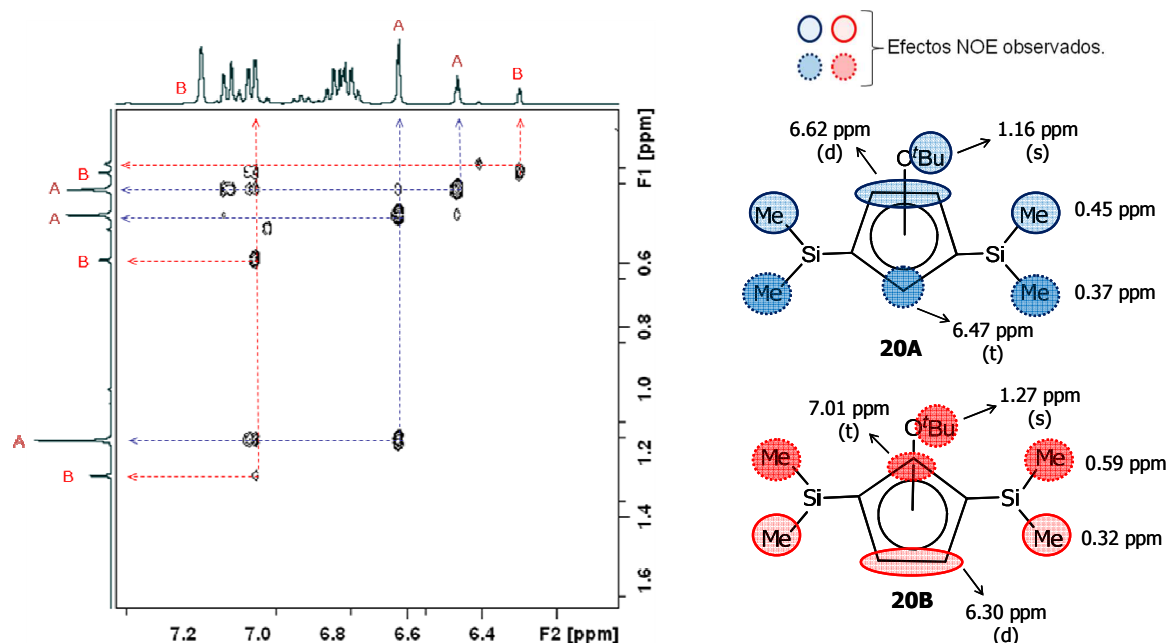
Los espectros de los complejos alcoxo **19-21** son muy similares a los espectros de los derivados **1**, **2A-B**, **3A-B**, **4A** y **5A-B** ya descritos en el capítulo 1. Los nuevos grupos *tert*-butóxido de los complejos **19-21** aparecen a campo alto como un singlete ( $^1\text{H}$ ) y dos resonancias ( $^{13}\text{C}$ ). En la tabla 2 se recogen los desplazamientos químicos y las asignaciones realizadas para cada complejo alcoxo.

**Tabla 2.** Desplazamientos químicos en ppm de las resonancias encontradas en los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para los complejos **19-21**.

	<b>19</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )		<b>20A</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )		<b>20B</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )		<b>21</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	
	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$
-SiCH <sub>3</sub>	0.32 (s, 6H) 0.42 (s, 6H)	0.5 0.3	0.37 (s, 6H) 0.45 (s, 6H)	-1.1 -0.6	0.32 (s, 6H) 0.59 (s, 6H)	-1.2 -2.4	0.51 (s, 6H) 0.58 (s, 6H)	3.0 3.1
Grupo puente -OSiPh <sub>2</sub> O- ( <b>19</b> ) -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O- ( <b>20</b> ) -N <sup>t</sup> Bu ( <b>21</b> )	6.90- 8.00 (m, 8H)	127- 135 136.6 <i>C<sub>ipso</sub></i> 136.9 <i>C<sub>ipso</sub></i>	6.70- 7.00 (m, 8H)	119- 130 145.0 <i>C<sub>ipso</sub></i> 158.0 <i>C<sub>ipso</sub></i>	6.70- 7.00 (m, 8H)	119- 130 144.6 <i>C<sub>ipso</sub></i> 159.6 <i>C<sub>ipso</sub></i>	1.30 (s, 18H)	35.6 54.3 <i>C<sub>ipso</sub></i>
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	6.60 (d, 2H) 6.71 (t, 1H)	120.6 126.3 129.8 <i>C<sub>ipso</sub></i>	6.62 (d, 2H) 6.47 (t, 1H)	121.4 127.7 128.8 <i>C<sub>ipso</sub></i>	6.30 (d, 2H) 6.47 (t, 1H)	113.2 128.7 128.0	6.45 (d, 2H) 6.99 (t, 1H)	119.5 135.1 118.8 <i>C<sub>ipso</sub></i>
M-O <sup>t</sup> Bu	1.11 (s, 9H)	31.2 85.6 <i>C<sub>ipso</sub></i>	1.16 (s, 9H)	31.5 86.5 <i>C<sub>ipso</sub></i>	1.27 (s, 9H)	31.2 86.7 <i>C<sub>ipso</sub></i>	1.16 (s, 9H)	32.4 76.3 <i>C<sub>ipso</sub></i>

La diferenciación de los isómeros **20A** y **20B**, se realizó mediante NOESY-2D, el espectro obtenido es muy similar al de los complejos **2A-B**, **3A-B** y **5A-B**. Un fragmento del espectro que permite la asignación de los complejos **20A-B** se muestra en la figura 11.

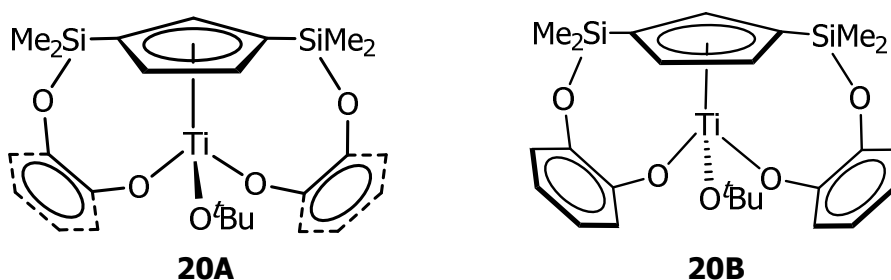
Según estas señales de NOESY para el isómero mayoritario **20A** los grupos Me unidos al átomo de Si que aparecen a 0.45 ppm están orientados hacia el enlace CH-CH de los posiciones 4 y 5 del anillo Cp (6.62 ppm, d). Los otros grupos Me (0.37 ppm, s) y los anillos de catecol (7.00-7.10 ppm, m) se encuentran cercanos al grupo CH de la posición 2 del anillo (6.47 ppm, t). Por último, el mayor tamaño del grupo *terc*-butilo hace que sus protones se ubiquen cercanos a varios grupos, los anillos catecol y el enlace CH-CH (6.62 ppm, d) de las posiciones 4 y 5 del anillo (figura 12).



**Figura 12.** Espectro de NOESY-2D correspondiente a los derivados 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)]ciclopentadienil(*tert*)butóxido de Ti (IV) (**20A-B**).

Por otro lado, las señales del isómero minoritario **20B** nos indican que los grupos Me unidos al átomo de Si que aparecen a 0.32 ppm se encuentran cercanos al enlace CH-CH de las posiciones 4 y 5 del anillo Cp (6.30 ppm, d). Los restantes grupos Me unidos a Si (0.59 ppm, s) y grupo *tert*-butóxido (1.27 ppm, s) se relacionan espacialmente con protones que aparecen a 7.01 ppm y que suponemos sea el grupo CH de la posición 2 del anillo debido a la similitud estructural entre el complejo **20B** con los anteriormente descritos **2B**, **3B** y **5B** (figura 12).

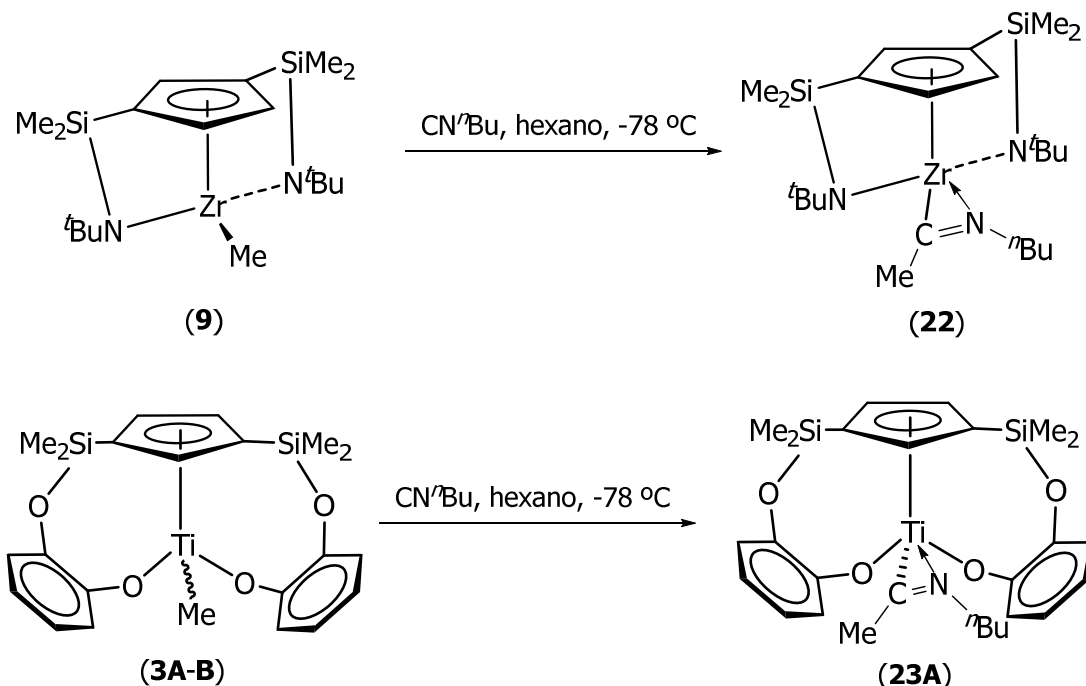
Las configuraciones de los isómeros **A** y **B** del complejo **20** coinciden con la encontrada para los complejos dioxo **2A-B**, **3A-B** y **5A-B**, en la figura 13 se muestran las configuraciones de los isómeros *tert*-butóxido **20A** y **B**.



**Figura 13.** Isómeros de los complejos 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)]ciclopentadienil(*tert*)butóxido de titanio (IV) (**20A-B**).

**Síntesis y caracterización de los complejos 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butilamido)]ciclopentadieniliminoacilo de zirconio (IV) **22** y 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenildioxo)]ciclopentadieniliminoacilo de titanio (IV) **23A**.**

En este apartado estudiaremos la inserción del *n*-butilisocianuro en los enlaces M-Me de los complejos 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butil)amido]ciclopentadienilmetilo de zirconio (IV) (**9**) y 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenildioxo)]ciclopentadienilmetilo de titanio (**3A-B**) (IV) (esquema 4).



**Esquema 4.** Síntesis de los complejos 1,3-[dimetilsilil(*tert*-butilamido)]ciclopentadieniliminoacilo de zirconio (IV) (**22**) y 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenildioxo)]ciclopentadieniliminoacilo de titanio (IV) (**23A**).

Los complejos iminoacilo  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-[SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CMe[=N}^n\text{Bu]}\}]$  (**22**) y  $[\text{Ti}\{\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\}\text{-1,3-(SiMe}_2[\text{Si}(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2)]_2\})_2\{\eta^2\text{-CMe[=N}^n\text{Bu]}\}]$  (**23A**) se obtienen de manera cuantitativa e inmediata, aislándose como sólidos cristalinos rojos. Estos complejos son inestables al aire por lo que es necesario almacenarlos en la caja seca donde permanecen inalterados durante tiempos prolongados. Los complejos iminoacilo de zirconio (**22**) y titanio (**23A**) fueron caracterizados mediante análisis elemental y RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

El comportamiento espectroscópico general indica que los complejos iminoacilo **22** y **23A** tienen una simetría  $C_s$ , idéntica a la de los complejos alquilo iniciales (**9** y **3A-B**), por lo que sus espectros de son muy similares. Las señales del nuevo grupo iminoacilo,

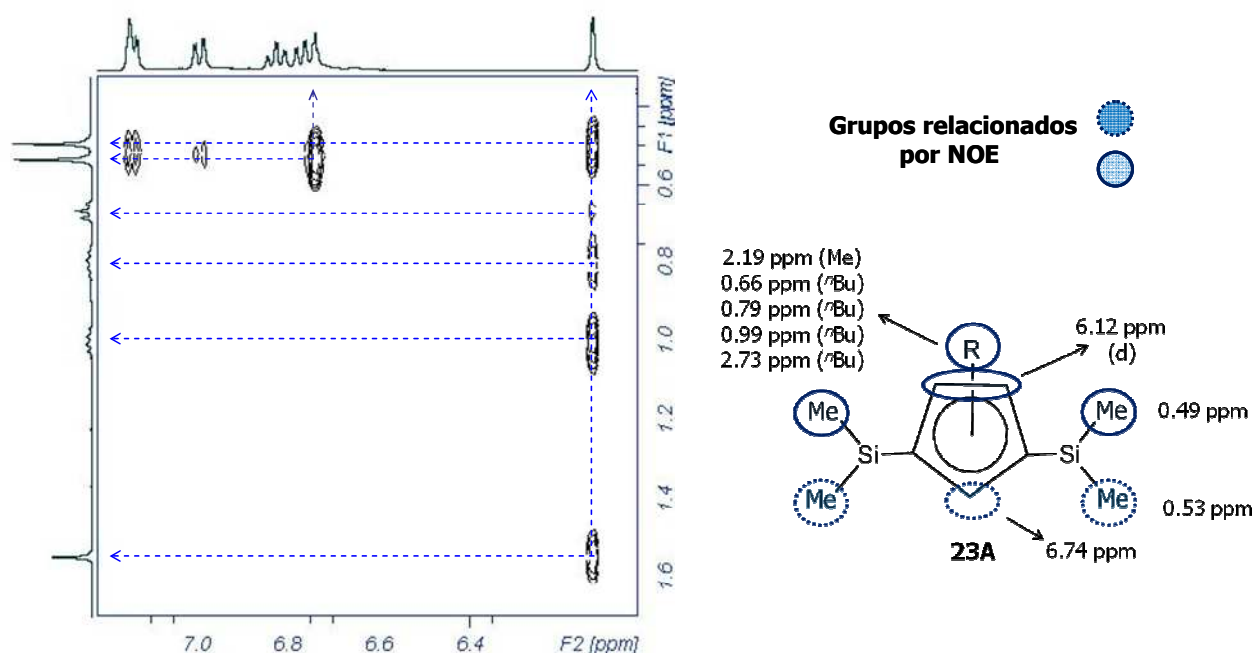
CMe(=N<sup>n</sup>Bu), aparecen como un singlete (<sup>1</sup>H) y una resonancia (<sup>13</sup>C) para el grupo Me, 4 multipletes (<sup>1</sup>H) y 4 resonancias (<sup>13</sup>C) correspondientes al grupo <sup>n</sup>Bu a campo más alto, además, del C<sub>ipso</sub> del grupo iminoacilo que aparece como una resonancia a más de 200 ppm en el espectro de <sup>13</sup>C. En la tabla 3 se recogen los desplazamientos químicos y las asignaciones realizadas para cada complejo.

**Tabla 3.** Desplazamientos químicos en ppm de las resonancias encontradas en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C para los complejos **22** y **23A**.

	<b>22</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		<b>23A</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	
	RMN- <sup>1</sup> H	RMN- <sup>13</sup> C	RMN- <sup>1</sup> H	RMN- <sup>13</sup> C
-SiCH <sub>3</sub>	0.46 (s, 6H) 0.69 (s, 6H)	2.6 4.8	0.49 (s, 6H) 0.53 (s, 6H)	1.0 -2.2
Grupo puente -N <sup>n</sup> Bu ( <b>22</b> ) -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O- ( <b>23A</b> )	1.23 (s, 18H)	35.9 55.0 C <sub>ipso</sub>	6.69- 7.17 (m, 8H)	119.7 120.0 120.7 122.2 145.4 C <sub>ipso</sub> 158.0 C <sub>ipso</sub>
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	6.56 (d, 2H) 7.19 (t, 1H)	117.6 131.6 119.3 C <sub>ipso</sub>	6.12 (d, 2H) 6.74 (t, 1H)	117.6 122.1 128.5 C <sub>ipso</sub>
Zr-C(CH <sub>3</sub> )NR	2.19 (s, 3H)	20.9 257.3 C <sub>ipso</sub>	1.54 (s, 3H)	17.5 233.8 C <sub>ipso</sub>
Zr-C(R)N <sup>n</sup> Bu	3.28 (t, 2H) 1.40 (m, 2H) 1.02 (m, 2H) 0.79 (t, 3H)	51.0 31.5 20.4 13.5	2.74 (t, 2H) 0.99 (m, 2H) 0.79 (m, 2H) 0.66 (t, 3H)	48.5 30.3 20.4 13.4

El complejo **23A** se obtiene como un único isómero, la caracterización de este derivado por NOESY- 2D (figura 13) nos permitió conocer la disposición de los ligandos alrededor del átomo de titanio.





**Figura 14.** Espectro de NOESY-2D correspondiente al derivado 1,3-[dimetilsilil(1,2-fenodioxo)]ciclopentadieniliminoacilo de Ti (IV) (**23A**).

Las señales del espectro de NOESY-2D del complejo **23A** indican que el grupo iminoacilo (0.66, 0.79, 0.99, y 2.73 ppm) se encuentra bajo el enlace CH-CH de las posiciones 4 y 5 del anillo Cp (6.12 ppm, d) y cercanos a los grupos Me unidos a Si de 0.49 ppm. Esta distribución espacial de ligandos concuerda con la de los derivados cloro **2A** y **5A**, metilo **3A** y bencilo **4A**. La ausencia del isómero **B** para el complejo iminoacilo **23A** coincide con lo descrito para el complejo bencilo **4A** y aunque no tengamos ninguna explicación que justifique este comportamiento un factor a considerar sería el volumen estérico del sustituyente que no pertenece al ligando tridentado.<sup>20</sup>

#### 4.2.3. Estudios preliminares de polimerización de L-lactida con los complejos 19-23A.

En este apartado evaluamos los complejos **19-23A** como catalizadores de L-lactida. El complejo alcoxo **19** nos permite evaluar un nuevo entorno para el átomo de titanio y el resto de compuestos **20-23A** permite evaluar nuevos grupos iniciadores para los ambos metales, titanio y zirconio. Las condiciones de reacción empleadas son las mismas que para los ensayos con los catalizadores **8** y **10**, disolvente tolueno, volumen de reacción 2 mL, una relación M/L-lactida=1/100 y una temperatura 90 °C.

Los complejos de titanio **19**, **20A-B** y **23A** no resultaron activos en la polimerización de *L*-lactida. Por tanto, a pesar de los distintos grupos puente, -OSiPh<sub>2</sub>O- (**19**) y -OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O- (**3A-B**, **4A**, **20A-B** y **23A**) y grupos iniciadores estudiados, Me (**3A-B**), Bz (**4A**), O<sup>t</sup>Bu (**19** y **20A-B**) y MeCN(<sup>n</sup>Bu) (**23A**), no hemos encontrado ningún complejo de titanio que sea activo en la polimerización de *L*-lactida en las condiciones estudiadas. La inactividad de nuestros complejos de titanio coincide con el comportamiento de numerosos compuestos de titanio inactivos o menos activos que sus similares complejos de zirconio o hafnio en ROP. En estos casos, el pequeño tamaño del metal justifica la inactividad o el bajo rendimiento de estos complejos en el proceso.<sup>11b,11d,17a,b,21</sup>

En cambio, los complejos de doble geometría forzada de zirconio, alcoxo (**21**) e iminoacilo (**22**), resultaron activos. Los resultados de los ensayos de polimerización y las características de los polímeros se resumen en la tabla 4.

**Tabla 4.** Resultados de la polimerización de *L*-lactida para los complejos **21** y **22**.

Ensayo <sup>a</sup>	Catalizador	t(h)	conv. <sup>b</sup>	Mn (teórico) <sup>c</sup>	Mn (exp) <sup>d,e</sup>	PDI <sup>d,f</sup>
17	<b>21</b>	16	90	12967	16807	2.00
18	<b>22</b>	16	72	10319	12609	1.50

a) Todos los ensayos se han realizado en 2 mL de tolueno, 90 °C, 1 x 10<sup>-5</sup> mol de [Zr] y [Zr]/[*L*-lactida]= 1/100. b) Determinado por RMN-<sup>1</sup>H. c) Mn (teórico)= conv x (n[monómero]/n[Zr]) x Mw(Lactida). d) Determinado por GPC. e) Mn (exp)= 0.54 x Mn (GPC), f) PDI= Mw/Mn.

Los valores de *conversión* de los catalizadores **21** y **22** son similares a los descritos para otros catalizadores organometálicos de metales del grupo IV<sup>11b-d,17</sup> y del mismo orden que las conversiones encontradas para los complejos bis-[dimetilsilil(*terc*-butilamido)] **8** y **10**. Como era de esperar el complejo alcoxo **21** es más activo que el derivado iminoacilo **22**.

Los valores de *polidispersidad* de los complejos **21** y **22** indican que estos catalizadores mantienen un control moderado de la polimerización.<sup>1b,5,11a</sup> Por tanto, la sustitución de los grupos alquilo de los complejos **8** y **10** por los grupos O<sup>t</sup>Bu o MeCN(<sup>n</sup>Bu), al menos en estas condiciones, no permite mejorar el control sobre el proceso de polimerización.

Los *pesos moleculares* teóricos y experimentales de los ensayos 17 y 18 de la tabla 4 son muy similares, por lo que en estos casos creemos que la polimerización debe ocurrir a partir de un solo enlace, el Zr-O<sup>t</sup>Bu del complejo **21** y el Zr-CMe(N<sup>n</sup>Bu) del derivado **22**, manteniéndose en ambos casos la estructura de doble geometría forzada durante la polimerización. Esto último mejora el comportamiento catalítico de los derivados alquilo **8** y **10** donde se produce la apertura de uno de los puentes sililamido y la especie activa

resultante puede actuar como un catalizador "dual site"<sup>11b-d,16d,19</sup> donde crecen dos cadenas de PLLA sobre el mismo metal generando polímeros de pesos moleculares menores que los observados con los catalizadores **21** y **22** donde, como mencionábamos anteriormente, el peso molecular teórico y experimental son muy similares.

### 4.3. Bibliografía.

- (1) (a) Mecking, S., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2004**, 43, 9, 1078. (b) Dechy-Cabaret, O.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D., *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 12, 6147.
- (2) (a) Stanford, M. J.; Dove, A. P., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 2, 486. (b) Drumright, R. E.; Gruber, P. R.; Henton, D. E., *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 23, 1841.
- (3) (a) Hartmann, M. H., *Biopolymers from Renewable Resources*, **1998**, Ed. D. L. Kaplan., Springer, Berlin, 367. (b) Kawashima, N.; Ogawa, S.; Obuchi, M.; Matsuo, M.; Yagi, T., *Biopolymers, Vol 4*, **2002**, (Eds.: A. Steinbüchel, Y. Doi), Wiley- VCH, Weinheim, 251.
- (4) (a) Kricheldorf, H. R.; Dunsing, R., *Makromol. Chem.*, **1986**, 187, 7, 1611. (b) Kricheldorf, H. R.; Kreiser, I., *Makromol. Chem.*, **1987**, 188, 8, 1861. (c) Stridsberg, K. M.; Ryner, M.; Albertsson, A. C. In *Degradable Aliphatic Polyesters*; Springer-Verlag Berlin: Berlin, **2002**; Vol. 157.
- (5) Takeuchi, D.; Aida, T., *Macromolecules*, **2000**, 33, 13, 4607.
- (6) (a) Gross, R. A.; Kumar, A.; Kalra, B., *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 7, 2097. (b) Nederberg, F.; Connor, E. F.; Möller, M.; Glauser, T.; Hedrick, J. L., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2001**, 40, 14, 2712.
- (7) Dittrich, W.; Schulz, R. C., *Angew. Makromol. Chem.*, **1971**, 15, 109.
- (8) Rosca, S. C.; Rosca, D. A.; Dorcet, V.; Kozak, C. M.; Kerton, F. M.; Carpentier, J. F.; Sarazin, Y., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 25, 9361.
- (9) (a) Wu, J.; Yu, T. L.; Chen, C. T.; Lin, C. C., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 5–6, 602. (b) Thomas, C. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1, 165. (c) Labet, M.; Thielemans, W., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 12, 3484. (d) Pappalardo, D.; Annunziata, L.; Pellicchia, C., *Macromolecules*, **2009**, 42, 16, 6056. (e) Liang, L. C.; Lin, S. T.; Chien, C. C.; Chen, M. T., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 25, 9286. (f) Saha, T. K.; Rajashekhar, B.; Gowda, R. R.; Ramkumar, V.; Chakraborty, D., *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 21, 5091. (g) Huang, Y.; Wang, W.; Lin, C. C.; Blake, M. P.; Clark, L.; Schwarz, A. D.; Mountford, P., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 25, 9313. (h)

- Clark, L.; Deacon, G. B.; Forsyth, C. M.; Junk, P. C.; Mountford, P.; Townley, J. P.; Wang, J., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 25, 9294.
- (10) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Quisenberry, K. T.; Zhou, Z., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 7, 2613.
- (11) (a) Zhou, S.; Wang, S.; Yang, G.; Li, Q.; Zhang, L.; Yao, Z.; Zhou, Z.; Song, H. B., *Organometallics*, **2007**, 26, 15, 3755. (b) Lee, J.; Kim, Y.; Do, Y., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 19, 7701. (c) Ning, Y.; Zhang, Y.; Rodriguez-Delgado, A.; Chen, E. Y. X., *Organometallics*, **2008**, 27, 21, 5632. (d) Chmura, A. J.; Davidson, M. G.; Jones, M. D.; Lunn, M. D.; Mahon, M. F.; Johnson, A. F.; Khunkamchoo, P.; Roberts, S. L.; Wong, S. S. F., *Macromolecules*, **2006**, 39, 21, 7250.
- (12) Wang, C.; Li, H.; Zhao, X., *Biomaterials*, **2004**, 25, 27, 5797.
- (13) Newton, C. G.; Kossler, D.; Cramer, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 12, 3935.
- (14) (a) Le Borgne, A.; Vicens, V.; Jouglard, M.; Spassky, N., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1993**, 73, 37. (b) Nomura, N.; Ishii, R.; Yamamoto, Y.; Kondo, T., *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 16, 4433. (c) Hormnirun, P.; Marshall, E. L.; Gibson, V. C.; Pugh, R. I.; White, A. J., *Proc Natl Acad Sci U S A*, **2006**, 103, 42, 15343.
- (15) (a) Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 14, 3229. (b) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Zhen, H.; Huffman, J. C., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 19, 5051. (c) Amgoune, A.; Thomas, C. M.; Carpentier, J. F., *Macromol. Rapid. Commun.*, **2007**, 28, 6, 693. (d) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 21, 6717. (e) Chisholm, M. H.; Eilerts, N. W.; Huffman, J. C.; Iyer, S. S.; Pacold, M.; Phomphrai, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 48, 11845. (f) Chisholm, M. H.; Gallucci, J.; Phomphrai, K., *Chem. Commun.*, **2003**, 1, 48.
- (16) (a) Chmura, A. J.; Cousins, D. M.; Davidson, M. G.; Jones, M. D.; Lunn, M. D.; Mahon, M. F., *Dalton Trans.*, **2008**, 11, 1437. (b) Gornshtein, F.; Kapon, M.; Botoshansky, M.; Eisen, M. S., *Organometallics*, **2007**, 26, 3, 497. (c) Patel, D.; Liddle, S. T.; Mungur, S. A.; Rodden, M.; Blake, A. J.; Arnold, P. L., *Chem. Commun.*, **2006**, 10, 1124. (d) Takeuchi, D.; Nakamura, T.; Aida, T., *Macromolecules*, **2000**, 33, 3, 725.
- (17) (a) Whitelaw, E. L.; Jones, M. D.; Mahon, M. F.; Kociok-Kohn, G., *Dalton Trans.*, **2009**, 41, 9020. (b) Chmura, A. J.; Davidson, M. G.; Frankis, C. J.; Jones, M. D.; Lunn, M. D., *Chem. Comm.*, **2008**, 11, 1293. (c) Hu, M.; Wang, M.; Zhu, H.;

- Zhang, L.; Zhang, H.; Sun, L., *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 18, 4440. (d) Kim, Y.; Jnaneshwara, G. K.; Verkade, J. G., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5, 1437. (e) El-Zoghbi, I.; Whitehorne, T. J. J.; Schaper, F., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 25, 9376. (f) Turner, Z. R.; Buffet, J. C.; O'Hare, D., *Organometallics*, **2014**, 33, 14, 3891.
- (18) (a) Cano, J.; Sudupe, M.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G., *Organometallics*, **2005**, 24, 10, 2424. (b) Cano, J.; Sudupe, M.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2006**, 45, 45, 7572. (c) Sudupe, M., *Tesis Doctoral*, **2007**, Universidad de Alcalá.
- (19) (a) Buffet, J. C.; Okuda, J., *Chem. Comm.*, **2011**, 47, 16, 4796. (b) Pérez, Y.; del Hierro, I.; Sierra, I.; Gómez Sal, P.; Fajardo, M.; Otero, A., *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 13, 3053. (c) Silvestri, A.; Grisi, F.; Milione, S., *J. Polymer Sci. Part A.*, **2010**, 48, 16, 3632.
- (20) Davenport, A. J.; Davies, D. L.; Fawcett, J.; Russell, D. R., *Dalton Trans.*, **2004**, 9, 1481.
- (21) Gendler, S.; Segal, S.; Goldberg, I.; Goldschmidt, Z.; Kol, M., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 12, 4783.



## *Capítulo 5.*

### *Parte Experimental.*





### 5.1. Condiciones generales de trabajo.

Todas las preparaciones y experiencias descritas en esta memoria, así como la manipulación de reactivos y productos han sido realizadas bajo atmósfera inerte (argón tipo U-N45, suministrado por la empresa Air-Liquide, con un contenido de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O inferior a 3 ppm), empleando técnicas de Schlenk y línea de vacío-argón. La manipulación y conservación de los compuestos preparados, la síntesis de los complejos catiónicos **11-18** (extremadamente sensibles al oxígeno y al agua) y las polimerizaciones de MMA y L-lactida se realizaron en una caja seca MBraun modelo VAC M040-2 con un contenido en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O inferior a 1 ppm.

Los disolventes orgánicos (SDS) utilizados en la síntesis se purificaron por destilación, sobre agentes desecantes apropiados, o empleando un sistema de purificación de disolventes del tipo MB-SPS. En el caso de los disolventes deuterados (SDS, Euriso-top) utilizados en la caracterización por espectroscopía de RMN, primero se llevó a cabo la degasificación mediante ciclos reiterados de congelación-descongelación a vacío y posteriormente fueron almacenados en ampollas con cierre de teflón tipo Young, sobre tamiz molecular de 4 Å previamente activado.

### 5.2. Técnicas estructurales y de análisis.

#### Análisis Elemental.

Los análisis elementales de C, H y N fueron realizados utilizando un microanalizador Perkin-Elmer 240-C. Las muestras se prepararon pesando el producto en cápsulas cilíndricas de aluminio bajo atmósfera inerte en el interior de la caja seca.

Los datos analíticos de los complejos sintetizados aparecen al final de la descripción preparativa correspondiente. La inestabilidad de los complejos **11-18** nos llevó a sintetizarlos y caracterizarlos "in situ" por lo que no se aislaron y no se analizaron por análisis elemental.

#### Resonancia Magnética Nuclear.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N se registraron en un espectrómetro Bruker AV400 (400.13 MHz para <sup>1</sup>H, 100.60 MHz para <sup>13</sup>C, 376.70 MHz para <sup>19</sup>F, 79.49 MHz para <sup>29</sup>Si y 40.50 MHz para <sup>15</sup>N). Los desplazamientos químicos se dan en ppm respecto al TMS, tomando como referencia interna el disolvente deuterado para RMN-<sup>13</sup>C o el resto no

deuterado del mismo para RMN- $^1\text{H}$ :  $\text{C}_6\text{D}_6 > 99.6\%$  D,  $\delta_{\text{H}} = 7.15$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 128.0$  ppm;  $\text{CDCl}_3 > 99.8\%$  D,  $\delta_{\text{H}} = 7.24$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 77.0$  ppm. Los espectros de  $^{13}\text{C}$  se realizaron desacoplados de protón en la mayoría de los casos, por considerar que ofrecen suficiente información estructural, por lo que las señales aparecen como singletes. En los experimentos de  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  se ha mantenido la referencia interna del equipo.

Además de los experimentos de rutina mencionados anteriormente, se han realizado otros cuyas características se comentan a continuación:

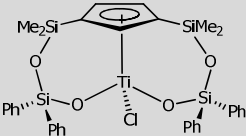
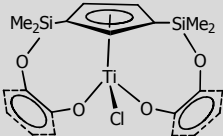
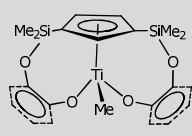
- ✓ gHSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ): experimento bidimensional de correlación directa protón-carbono optimizado a un valor de  $^1J_{\text{CH}} = 145$  Hz.
- ✓ gHSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ )-edited: experimento bidimensional de correlación directa protón-carbono de fase relativa en función del tipo de carbono  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}$  o  $\text{CH}_2$ , optimizado a un valor de  $^1J_{\text{CH}} = 145$  Hz.
- ✓ gHSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ )-acoplado: experimento bidimensional de correlación directa protón-carbono optimizado a un valor de  $^1J_{\text{CH}} = 145$  Hz, en el que además se observa el acoplamiento entre ambos núcleos.
- ✓ gHMBC ( $^1\text{H}$ -X): experimento bidimensional de correlación a larga distancia protón-X, optimizados a un valor de  $^1J_{\text{XH}} = 8$  Hz. La intensidad del pico depende del valor de dicha constante de acoplamiento.
- ✓ gNOESY 2D: experimento bidimensional de correlación protón-protón donde se observan picos diagonales (autocorrelación) frente a picos cruzados (acoplamiento bipolar entre protones próximos). El tiempo de mezcla empleado fue de 0.50-0.35 ms.
- ✓ gEXSY 2D: experimento bidimensional de correlación protón-protón producto de una reacción de intercambio entre dos isómeros. En los espectros se observan picos diagonales (autocorrelación) frente a picos cruzados que relacionan grupos equivalentes de las moléculas que se intercambian. El tiempo de mezcla empleado fue de 1 s-0.30 ms.



### *Difracción de rayos X.*

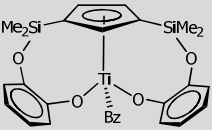
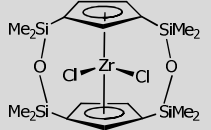
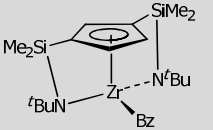
La resolución de las estructuras cristalinas de los complejos **1**, **2B**, **3B**, **4A**, **6** y **8** discutidas en el Capítulo 1 de esta memoria han sido realizados en la Universidad de Alcalá por la Dra. Marta. E. González Mosquera utilizando un equipo Enraf-Nonius CAD-4. Una selección de los datos cristalográficos correspondiente a cada una de las estructuras cristalinas resueltas, se recogen en las tablas 1 y 2.

**Tabla 1.** Datos cristalográficos de los compuestos **1**, **2B** y **3B**.

Datos cristalográficos			
	(1)	(2B)	(3B)
Fórmula Empírica	C <sub>33</sub> H <sub>35</sub> ClO <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> Ti	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> ClTi ·C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Ti
Peso Molecular	691.32	533.01	458.51
Color	Incoloro	Naranja	Naranja
Dimensiones del cristal (mm)	0.38 x 0.23 x 0.13	0.328 x 0.290 x 0.361	0.45 x 0.37 x 0.27
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo Espacial	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	Pnma
Celdilla Unidad a(Å)/ b(Å)/ c(Å)	8.713(5), 21.851(5), 19.311(5)	7.0424(5), 13.1732(19), 26.899(3)	14.2494(10), 23.906(2), 6.7597 (7)
Celdilla Unidad α(°)/ β(°)/ γ(°)	90.000(5)/ 101.736(5)/ 90.000(5)	90/90.407(6)/90	90/90/90
V(Å <sup>3</sup> )	3600(2)	2495.4(5)	2302.7(4)
Z	4	4	4
T(K)	200(2)	200(2)	200(2)
ρ <sub>calc</sub> (mgm <sup>-3</sup> )	1.276	1.419	1.323
F <sub>000</sub>	1440	1112	960
Radiación: λ(Å)	0.71069	0.71073	0.71073
Coeficiente de absorción μ (mm <sup>-1</sup> )	0.479	0.576	0.500
Rango de θ (°)	3.53-27.51	3.03-27.49	3.13-27.51
Rango de h, k, l.	-11≤h≤11, -28≤k≤28, -25≤l≤25	-9≤h≤9, -17≤k≤17, -34≤l≤34	-18≤h≤18, -31≤k≤31, -8≤l≤8
No. de reflexiones recogidas	82021	40985	36201
No. de reflexiones independientes/ R <sub>int</sub>	8259/ 0.1562	5708/0.2030	2714/0.1011
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.0532/0.1490	0.0658/0.1579	0.0571/0.1161
No. de parámetros refinados	388	293	136
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> (todos los datos)	0.1156/0.2159	0.1380/0.2140	0.0710/0.1242
GOF	1.003	0.977	1.189
Diferencia entre pico/ agujero (Å <sup>-3</sup> )	0.420/-0.282	0.674/-0.962	0.302/-0.444

Goodness-on-fit on F<sup>2</sup>, R = Σ[|F<sub>o</sub>|-|F<sub>c</sub>|]/[Σ|F<sub>o</sub>|].

**Tabla 2.** Datos cristalográficos de los compuestos **4A**, **6** y **8**.

Datos cristalográficos			
	(4A)	(6)	(8)
Fórmula Empírica	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Ti	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Zr · 1/2C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Zr
Peso Molecular	534.60	581.94	503.98
Color	Naranja	Incoloro	Amarillo
Dimensiones del cristal (mm)	0.42 x 0.46 x 0.24	0.303 x 0.272 x 0.154	0.44 x 0.44 x 0.41
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 <sub>1/c</sub>	P2 <sub>1/c</sub>	P2 <sub>1/c</sub>
Celdilla Unidad a(Å)/ b(Å)/ c(Å)	11.0814(13), 18.5508(13), 13.4528(17)	13.499(3), 15.493(2), 14.738(2)	10.905(3), 16.615(4), 15.515(2)
Celdilla Unidad $\alpha(^{\circ})$ / $\beta(^{\circ})$ / $\gamma(^{\circ})$	90/ 102.340(8)/ 90	90/ 110.416(12)/ 90	90/ 100.331(11)/ 90
V(Å <sup>3</sup> )	2701.6(5)	2867.5(8)	2765.6(9)
Z	4	4	4
T(K)	200(2)	200(2)	200(2)
$\rho_{\text{calc}}$ (mgm <sup>-3</sup> )	1.314	1.348	1.210
F <sub>000</sub>	1120	1200	1064
Radiación: $\lambda$ (Å)	0.71073	0.71069	0.71073
Coeficiente de absorción $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.437	0.752	0.496
Rango de $\theta$ (°)	3.09-27.51	3.54-27.51	3.10-27.54
Rango de h, k, l.	-14 ≤ h ≤ 14, -24 ≤ k ≤ 23, -17 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -19 ≤ l ≤ 19	-14 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 21, -19 ≤ l ≤ 20
No. de reflexiones recogidas	51181	23936	52316
No. de reflexiones independientes/ R <sub>int</sub>	6204/ 0.0966	6570/ 0.1179	6363/ 0.1273
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0526/ 0.1129	0.0608/ 0.1415	0.0649/ 0.1461
No. de parámetros refinados	316	244	270
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> (todos los datos)	0.0787/ 0.1241	0.1293/ 0.1613	0.0847/ 0.1549
GOF	1.170	0.990	1.155
Diferencia entre pico/ agujero (Å <sup>-3</sup> )	0.473/ -0.390	0.595/ -0.426	0.843/ -0.704

Goodness-on-fit on F<sup>2</sup>, R =  $\Sigma[|F_o| - |F_c|] / [\Sigma|F_o|]$

#### *Calorimetría diferencial de barrido (DSC).*

Las medidas de DSC de los polietilenos fueron realizados con un calorímetro TA DSC 2920 usando ciclos de enfriamiento-calentamiento entre 20-160 °C, con intervalos de 10 °C/min, empleando alrededor de 10 mg de polímero en cada ensayo. Estas medidas fueron hechas en el Departamento de Química y Biología de la Universidad de Salerno, Italia.

#### *Cromatografía por permeación de gel (GPC).*

Los análisis de GPC de los distintos polímeros preparados en esta tesis se realizaron con distintos equipos. Los polímeros derivados de las  $\alpha$ -olefinas fueron estudiados en el Departamento de Química y Biología de la Universidad de Salerno, Italia. Todas las muestras se analizaron empleando como disolvente 1,2,4-triclorobenceno, a una temperatura de trabajo de 140 °C, empleando como referencia muestras patrones de poliestireno y en un cromatógrafo PL-GPC210.

Por otra parte, el análisis de los PMMA y la PLLA se realizaron en la Planta Piloto de la Universidad de Alcalá con equipos Varian. Los análisis se realizaron a temperatura ambiente, empleando THF como disolvente y calibrando el equipo con estándares de poliestireno. En todos los casos los resultados fueron corregidos empleando un factor de Mark-Houwink de 0.58.

#### *Espectroscopía de Masas (Maldi-TOF).*

Los análisis de espectroscopía de masas Maldi-TOF de los oligómeros de  $\alpha$ -olefinas se realizaron en el Departamento de Química y Biología de la Universidad de Salerno, Italia. Los espectros fueron obtenidos con un equipo Maldi-micro MX de la compañía Waters Co., en modo positivo. La matriz empleada fue 1,8,9-antracenotriol (dithranol) (20 mg/mL) y ácido trifluoroacético como agente catiónico (10 mg/mL). La concentración del polímero fue de 10 mg/mL y la relación: polímero: matriz: catión= 1: 2: 1.

#### *Cromatografía de Gases (GC).*

La composición de los oligómeros de 1-hexeno fue determinada mediante GC en el Departamento de Química y Biología de la Universidad de Salerno, Italia. Los

cromatogramas se corresponden a la disolución resultante de añadir al bruto de reacción  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$  para detener el proceso. La columna capilar empleada fue una HP-5 (5% difenilpolisiloxano, 95% dimetilpolisiloxano, 50m, 0.20 mm) y un detector de ionización de llama. La rampa de calentamiento fue isotérmica a 40 °C (10 min), calentando a 10 °C/min, hasta los 280 °C (10 min). Las referencias internas utilizadas fueron benceno y heptano.

### 5.3. Productos de partida utilizados.

En las siguientes tablas se recogen los reactivos y productos de partida utilizados, señalando la casa comercial suministradora o bien la referencia bibliográfica en la que se describe su preparación.

**Tabla 3.** *Reactivos comerciales utilizados.*

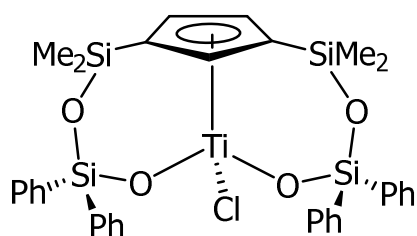
Reactivo	Casa Comercial	Reactivo	Casa Comercial
Na	Panreac	$\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 \times 2.5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Fluka
$(\text{C}_5\text{H}_6)_2$	Aldrich	$\text{Ph}_3\text{CCl}$	Aldrich
$\text{SiClMe}_3$	Aldrich	$\text{TiCl}_4$	Merck
$\text{SiCl}_2\text{Me}_2$	Aldrich	$\text{ZrCl}_4$	Merck
$\text{Li}^n\text{Bu}$ (1,6 M en hexano)	Aldrich	1,2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	Aldrich
$\text{LiMe}$ (1,6 M en $\text{Et}_2\text{O}$ )	Aldrich	$\text{SiPh}_2(\text{OH})_2$ (secado a vacío y 40 °C)	Aldrich
$\text{NEt}_3$	Fluka	$\text{NaO}^t\text{Bu}$	Aldrich
$\text{NH}_2^t\text{Bu}$	Aldrich	$\text{CN}^n\text{Bu}$	Aldrich
$\text{MeMgCl}$ (3M en THF)	Aldrich	CNBz	Aldrich
$\text{BzMgCl}$ (2M en THF)	Aldrich	MAO (lavado y secado a vacío)	Aldrich
LiCl	Aldrich	Etileno	AGA polymer grade
$\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$	Aldrich	Propileno	AGA polymer grade
$\text{Br}(\text{C}_6\text{F}_5)$	Aldrich	1-Hexeno	Aldrich
$\text{AlMe}_3$	Aldrich	MMA (secado con $\text{CaH}_2$ y destilado)	Aldrich
Mg (granalla)	Aldrich	L-lactida (recristalizada y sublimada)	Aldrich

**Tabla 4.** Reactivos utilizados no disponibles comercialmente.

Reactivo	Ref	Reactivo	Ref
Na(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	1	[Ph <sub>3</sub> C][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	2
SiMe <sub>3</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	3	[Ti{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(SiMe <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> }Cl <sub>3</sub> ]	4
[SiMe <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> [C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ]	5	[Zr{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(SiMe <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> }Cl <sub>3</sub> ]	4
[SiMe <sub>2</sub> NH <sup>t</sup> Bu] <sub>2</sub> [C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ]	6	[Zr{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-[SiMe <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -N <sup>t</sup> Bu)] <sub>2</sub> }Cl]	7
ZrCl <sub>4</sub> (THF) <sub>2</sub>	8	[Zr{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-[SiMe <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -N <sup>t</sup> Bu)] <sub>2</sub> }Me]	7
B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	9	[Zr{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-[SiMe <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -N <sup>t</sup> Bu)] <sub>2</sub> }Bz]	7
Al(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> x 0.5(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	10	[Zr{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,2-[SiMe <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -N <sup>t</sup> Bu)] <sub>2</sub> }Me]	7

**5.4. Descripción de las preparaciones de los complejos.**

🚧 Preparación de [Ti{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1,3-(SiMe<sub>2</sub>[η<sup>1</sup>-OSi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O])<sub>2</sub>}Cl] (**1**).



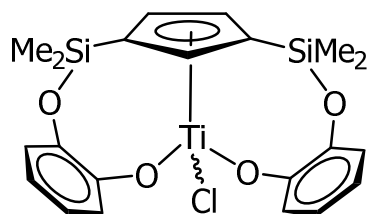
Sobre la mezcla sólida del complejo [Ti{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1,3-(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>}Cl<sub>3</sub>] (1.45 g; 3.58 mmol) y Ph<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> (3.10 g; 14 mmol) se añade tolueno (100 mL) y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) a -78 °C. Se deja que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente y se agita

durante 48 h. A continuación se evapora la disolución a sequedad y se extrae con hexano (2 x 40 mL). El filtrado obtenido se concentra y se enfría a -20 °C, el complejo **1** precipita como un sólido amarillo claro (0.99 g; 1.4 mmol, 40%).

*Análisis Elemental (%) para C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>ClTi calculado/experimental: C 57.17/ 57.58; H 5.34/ 5.11.*

RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) página 34.

🚧 Preparación de [Ti{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1,3-[SiMe<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-1,2-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)]<sub>2</sub>}Cl] (**2A-B**).



**Método A:** Sobre la mezcla sólida del complejo [Ti{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1,3-(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>}Cl<sub>3</sub>] (0.76 g; 1.88 mmol) y C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> (0.41 g; 3.76 mmol) se adiciona tolueno (100 mL) a temperatura ambiente y se agita durante 48 h.

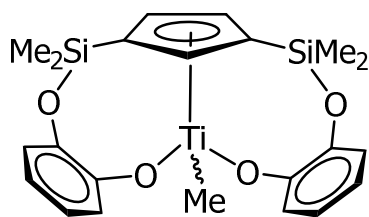
Transcurrido dicho tiempo se lleva a sequedad la mezcla de reacción y se extrae con tolueno (2 x 50 mL). La disolución final se concentra por evaporación del disolvente y se enfría a -20 °C obteniéndose los complejos **2A-B** como un sólido cristalino naranja (0.67 g; 1.40 mmol; 75%).

**Método B:** Sobre la mezcla sólida de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(SiMe}_2\text{Cl)}_2\}\text{Cl}_3]$  (2.07 g; 5.12 mmol) y  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  (1.12 g; 10.24 mmol) se adiciona  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 mL) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se enfría a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  y se añaden 2.85 mL de  $\text{NEt}_3$  (2.07 g; 20.48 mmol). Se deja que la reacción alcance temperatura ambiente y se agita 48 h. La mezcla resultante se evapora hasta sequedad y se extrae con tolueno (2 x 50 mL). La disolución final se enfría a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  obteniéndose los complejos **2A-B** como un sólido cristalino naranja (1.63 g; 3.41 mmol; 68%).

*Análisis Elemental (%) para  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{Si}_2\text{ClTi}$  calculado/experimental: C 52.67/ 52.50; H 4.84/ 4.41.*

RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) página 35.

🔧 Preparación de  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-1,3-[SiMe}_2(\eta^1\text{-1,2-OC}_6\text{H}_4\text{O})]_2\}\text{Me}]$  (**3A-B**).



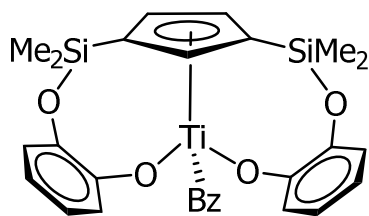
Sobre una disolución de los compuestos **2A-B** (0.55 g; 1.15 mmol) en tolueno (70 mL) se añade  $\text{MeMgCl}$  (0.40 mL; 1.15 mmol) a una temperatura de  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Tras agitar durante 24 h la disolución se filtra y se elimina el  $\text{MgCl}_2$  generado como subproducto de la reacción. Finalmente, el

filtrado obtenido se concentra a vacío y los productos identificados como **3A** y **3B** se obtienen como un sólido cristalino de color amarillo. (0.39 g; 0.85 mmol; 74%)

*Análisis Elemental (%) para  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Si}_2\text{Ti}$  calculado/experimental: C 57.63/ 57.07; H 5.68/ 5.38.*

RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) página 44.

🔧 Preparación de  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-1,3-[}\eta^1\text{-SiMe}_2(1,2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{O})]_2\}\text{Bz}]$  (**4A**).



A una disolución de los compuestos **2A-B** (0.67 g; 1.40 mmol) en tolueno (70 mL) se le añade  $\text{BzMgCl}$  (0.70 mL; 1.40 mmol) a una temperatura de  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Se deja que la mezcla de reacción evolucione hasta temperatura ambiente. Finalmente, tras agitar durante 24h la disolución se lleva a

sequedad. El bruto de reacción se extrae con tolueno (2 x 30 mL). El filtrado se concentra por evaporación a vacío y se enfría a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  obteniéndose un sólido cristalino de color naranja (0.6 g; 1.12 mmol; 80%) que se corresponde con el complejo **4A**.

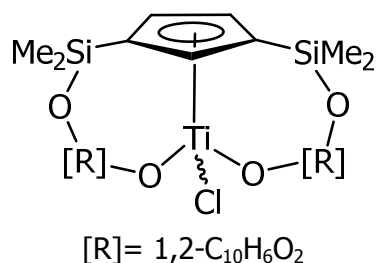
*Análisis Elemental (%) para  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Si}_2\text{Ti}$  calculado/experimental: C 62.94/ 62.22; H*



5.61/5.82

RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) página 44.

🔧 Preparación de [Ti{η<sup>5</sup>-(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)-1,3-[SiMe<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-1,2-OC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O)]<sub>2</sub>}Cl] (**5A-B**).



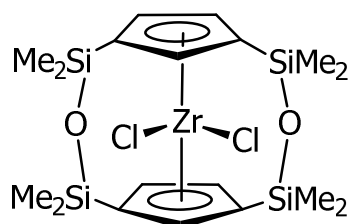
Sobre la mezcla sólida del complejo [Ti{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1,3-(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>}Cl<sub>3</sub>] (0.41 g; 1.03 mmol) y C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> (0.33 g; 2.06 mmol) se adiciona tolueno (100 mL) -78 °C y 0.57 mL de NEt<sub>3</sub> (0.42 g; 4.10 mmol). Se deja que la mezcla de reacción llegue a temperatura ambiente y luego se calienta

a 80 °C durante 48 h. Transcurrido dicho tiempo se lleva a sequedad la mezcla de reacción y se lava con hexano (2 x 50 mL). El sólido rojo resultante se extrae con tolueno (3 x 50 mL). El filtrado se concentra por evaporación del disolvente y se enfría a -20 °C obteniéndose los complejos **5A-B** como sólidos cristalinos de color rojo (0.40 g; 0.69 mmol; 67%).

*Análisis Elemental (%) para C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>ClTi calculado/experimental: C 60.16/ 60.20; H 4.70/ 4.55.*

RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) página 54.

🔧 Preparación de [Zr{(η<sup>5</sup>-(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-μ,μ-1,3-(Me<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)}] (**6**).



Sobre una disolución del complejo [Zr{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1,3-(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>}Cl<sub>3</sub>] (2,0 g; 4.47 mmol) en tolueno, que se enfría a -78 °C, se añaden 80 μl de H<sub>2</sub>O (80 mg; 4.47 mmol) y 1.24 mL of NEt<sub>3</sub> (0.9 g; 8.94 mmol). Se deja que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente y se agita

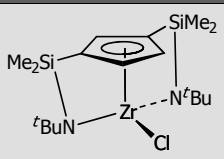
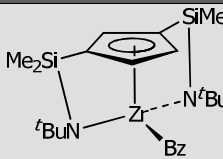
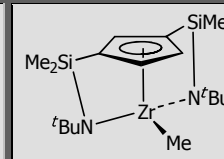
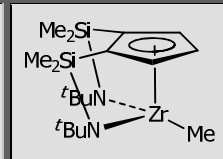
durante 4 días. La disolución final se lleva a sequedad y el bruto de reacción se extrae con tolueno (5 x 30mL). El filtrado final se concentra y se deja que finalmente precipite, por enfriamiento a -40 °C, el complejo **6** como un sólido cristalino de color blanco (1.04 g; 2.23 mmol; 75%).

*Análisis Elemental (%) para C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Zr calculado/experimental: C 39.10 /38.76; H 5.47/5.27.*

RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) página 64.

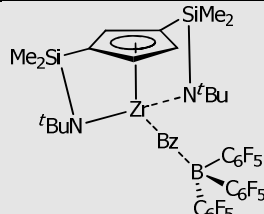
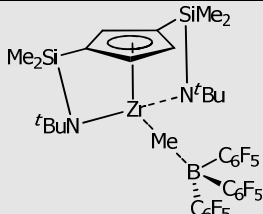
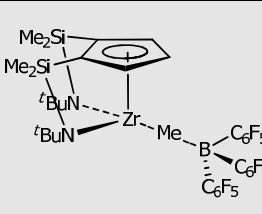
Preparación de los complejos  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Cl}]$  (**7**),  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Bz}]$  (**8**),  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Me}]$  (**9**) y  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Me}]$  (**10**).

La síntesis de los complejos de doble geometría forzada **7-10** se realizó a partir de trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación.<sup>6-7</sup>

				
<b>Complejo</b>	<b>(7)</b>	<b>(8)</b>	<b>(9)</b>	<b>(10)</b>
RMN- <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C. (página)	67	68	68	68
<b>Análisis Elemental</b> (calculado/ experimental)				
C	45.55/ 45.50	57.20/ 57.23	50.53/ 49.93	50.53/ 50.28
H	7.42/ 7.46	8.00/ 7.86	8.48/ 8.41	8.48/ 8.58
N	6.25/ 6.23	5.56/ 5.45	6.55/ 6.55	6.55/ 6.52

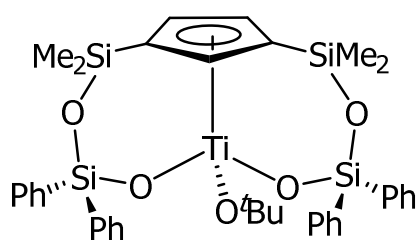
Formación de los complejos catiónicos **11-16**

Las especies catiónicas **11-16** son especies muy inestables y sensibles al aire y al agua, debido a esto, fueron sintetizadas "in situ" para su caracterización, estudio de estabilidad y empleo como catalizadores de MMA. Las estructuras de los complejos **11-16** así como las cantidades empleadas en la síntesis y las páginas donde se puede consultar su caracterización espectroscópica se muestran a continuación.

			
	<b>(11)</b>	<b>(12)</b>	<b>(13)</b>
mg (precat)	10 ( <b>8</b> )	10 ( <b>9</b> )	10 ( <b>10</b> )
mol (precat)	$1.98 \times 10^{-5}$	$2,34 \times 10^{-5}$	$2,34 \times 10^{-5}$
mg (B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> )	10.15	12	12
mol (B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> )	$1.98 \times 10^{-5}$	$2,34 \times 10^{-5}$	$2,34 \times 10^{-5}$
<b>RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>19</sup>F (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)</b>			
página	160	160	160

	<b>(14)</b>	<b>(15)</b>	<b>(16)</b>
mg (precat)	10 <b>(8)</b>	10 <b>(9)</b>	10 <b>(10)</b>
mol (precat)	$1.98 \times 10^{-5}$	$2,34 \times 10^{-5}$	$2,34 \times 10^{-5}$
mg $[(Al(C_6F_5)_3 \times \frac{1}{2}(C_7H_7))]$	11.40	13.43	13.43
mol $[(Al(C_6F_5)_3 \times \frac{1}{2}(C_7H_7))]$	$1.98 \times 10^{-5}$	$2,34 \times 10^{-5}$	$2,34 \times 10^{-5}$
RMN- <sup>1</sup> H y RMN- <sup>19</sup> F (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )			
página	162	162	162

🔧 Preparación de  $[Ti\{\eta^5-C_5H_3-1,3-(\eta^1-SiMe_2[OSi(C_6H_5)_2O])_2\}O^tBu]$  (**19**)



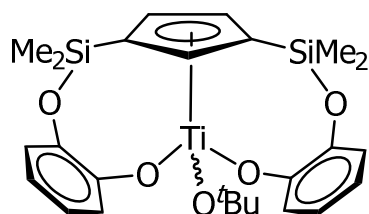
Sobre la mezcla sólida del complejo de  $[Ti\{\eta^5-C_5H_3-1,3-(SiMe_2[\eta^1-Si(C_6H_5)_2O_2])_2\}Cl]$  (**1**) (0.27 g; 0.39 mmol) y NaO<sup>t</sup>Bu (38 mg; 0.39 mmol) se añade tolueno a temperatura ambiente y se calienta a 80 °C durante 48 horas. El NaCl formado se separa por filtración quedando

el complejo **19** en el filtrado. La disolución resultante de color amarillo claro se concentra y se enfría a -20 °C, precipitando el compuesto **19** como un sólido blanco (0.24 g; 0.33 mmol; 84%).

*Análisis Elemental (%) para C<sub>37</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>Ti calculado/experimental: C 60.96/ 60.87; H 6.08/ 6.10.*

RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) página 207.

🔧 Preparación de  $[Ti\{(\eta^5-C_5H_3)-1,3-[SiMe_2(\eta^1-1,2-OC_6H_4O)]_2\}O^tBu]$  (**20A-B**).



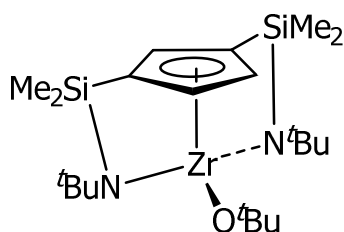
Sobre la mezcla sólida de los complejos  $[Ti\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(\eta^1-1,2-OC_6H_4O)]_2\}Cl]$  (**2A-B**) (0.69 g; 1.44 mmol) y NaO<sup>t</sup>Bu (0.14 g; 1.44 mmol) se añade tolueno a temperatura ambiente y finalmente se calienta a 80 °C durante dos días.

La disolución obtenida se evapora y el residuo que se obtiene se extrae con tolueno (3×40 mL). El filtrado de color naranja se concentra y se enfría a -80 °C, precipitando los complejos **20A-B** como sólidos cristalinos de color rojizo (0.53 g; 1.03 mmol; 71%).

Análisis Elemental (%) para  $C_{25}H_{32}O_5Si_2Ti$  calculado/experimental: **C** 58.13/ 58.59; **H** 6.24/ 6.20.

RMN- $^1H$  y RMN- $^{13}C$  ( $C_6D_6$ ) página 207.

Preparación de  $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(\eta^1-N^tBu)]_2\}O^tBu]$  (**21**)



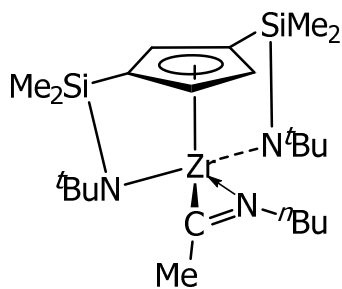
Sobre la mezcla sólida del complejo de  $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(\eta^1-N^tBu)]_2\}Cl]$  (**7**) (0.48 g; 1.07 mmol) y  $NaO^tBu$  (0.10 g; 1.07 mmol) se añade tolueno a  $-78\text{ }^\circ C$ . Después de que se alcance la temperatura ambiente se calienta la reacción a  $80\text{ }^\circ C$  durante 18 horas. El NaCl generado como subproducto de

la reacción se elimina por filtración. El filtrado se concentra y se enfría a  $-80\text{ }^\circ C$ , el complejo **21** precipita como un sólido blanco. (0.25 g; 1.07 mmol; 48%).

Análisis Elemental (%) para  $C_{21}H_{42}Si_2N_2OZr$  calculado/experimental: **C** 51.92/ 51.52; **H** 8.65/9.12; **N** 5.77/5.49.

RMN- $^1H$  ( $CDCl_3$ ) y RMN- $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ) página 207.

Preparación de  $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(\eta^1-N^tBu)]_2\}\{\eta^2-CMe[=N^tBu]\}]$  (**22**)

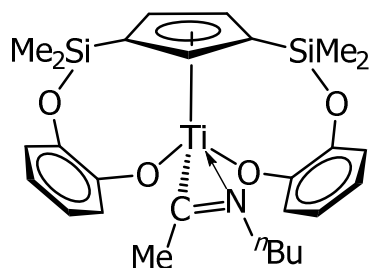


Sobre una disolución en  $C_6D_6$  del complejo  $[Zr\{\eta^5-C_5H_3-1,3-[SiMe_2(\eta^1-N^tBu)]_2\}Me]$  (**9**) (40 mg, 93  $\mu mol$ ) se adiciona 1 eq. de  $CN^tBu$  (7.78 mg, 10.30  $\mu L$ ) observándose la formación inmediata y cuantitativa del complejo iminoacilo **22**. Este complejo se obtiene con un rendimiento de 95% después de evaporar el  $C_6D_6$ .

Análisis Elemental (%) para  $C_{23}H_{45}N_3Si_2Zr$  calculado/experimental: **C** 54.06/ 57.86; **H** 8.88/ 8.75; **N** 8.22/ 7.98.

RMN- $^1H$  ( $C_6D_6$ ), RMN- $^{13}C$  ( $C_6D_6$ ) página 210.

🚧 Preparación  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-1,3-(SiMe}_2[\eta^1\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{O})])_2\}\{\eta^2\text{-CMe[=N}^n\text{Bu}]\}]$  (**23A**).



Sobre una disolución en  $\text{C}_6\text{D}_6$  de los complejos  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-1,3-[SiMe}_2(\eta^1\text{-1,2-OC}_6\text{H}_4\text{O})]_2\}\text{Me}]$  (**3A-B**) (40 mg, 87  $\mu\text{mol}$ ) se adiciona 1 eq. de  $\text{CN}^n\text{Bu}$  (7.26mg, 9.61  $\mu\text{L}$ ) observándose la formación inmediata y cuantitativa del complejo iminoacilo **23A**. Luego de evaporar el  $\text{C}_6\text{D}_6$  el complejo **23A** se aísla como un sólido rojo con un 97% de

rendimiento.

*Análisis Elemental (%) para  $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{Si}_2\text{NTi}$  calculado/experimental: C 59.88/ 60.01; H 6.51/ 6.60; N 2.59/3.05.*

$\text{RMN-}^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) y  $\text{RMN-}^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) página 210.

### 5.5. Descripción de las pruebas de polimerización.

#### 🚧 Polimerización de etileno.

Los experimentos de polimerización de etileno se realizan en reactores de 100 mL de fondo redondo con agitadores magnéticos. En estos reactores se pesa la cantidad apropiada de cocatalizador (1000 equivalentes de MAO seco) en la caja seca y bajo atmósfera de argón se conecta el reactor a la línea de vacío-etileno. A continuación, se añaden 48 mL de tolueno y se realizan ciclos de vacío/etileno para eliminar todo el argón del medio. Una vez purgado el reactor se deja saturar la disolución de MAO manteniendo la agitación y la alimentación de etileno por al menos 30 minutos. La reacción se inicia mediante la inyección, bajo presión de etileno, de 2 mL de la disolución  $5 \times 10^{-3}$  mol/L del catalizador. La temperatura, agitación y presión de monómero se mantienen constantes durante el ensayo. Una vez alcanzado el tiempo de polimerización deseado se elimina la atmósfera de etileno del reactor y el polímero se precipita en una solución de metanol acidificada al 5% con HCl. El PE resultante se separa por filtración, se lava con metanol limpio y se seca a vacío a 80 °C hasta alcanzar peso constante. Los PE han sido estudiados por GPC, DSC y  $\text{RMN-}^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

### **Polimerización de propileno.**

Las pruebas de polimerización de propileno se llevaron a cabo en un autoclave Büchi con agitador mecánico. Para ello se pone a vacío el reactor y se equilibra a la temperatura de trabajo con ayuda de un baño termostático. Después de los ciclos de propileno-vacío se llena el reactor de propileno y se introduce bajo presión una disolución de MAO (2.32 g) en tolueno (200 mL). A continuación se deja pasar una corriente de propileno a través de esta disolución durante media hora para saturar el medio de reacción. Por último, se adiciona  $4 \times 10^{-5}$  mol de catalizador (en disolución) y se inicia la polimerización manteniendo la temperatura, la agitación y la presión de propileno (5 atm) constantes durante dos horas. Tras ese periodo se cierra la llave de propileno, se elimina la sobrepresión y se inyecta una mezcla de metanol acidificado al 5% para detener la polimerización. Los productos finales de las polimerizaciones son disoluciones de aspecto aceitoso que contienen oligómeros de propileno.

Para purificar y aislar estos oligómeros se realiza una extracción líquido-líquido con 100 mL de  $\text{CHCl}_3$  quedándose en la fase orgánica los oligómeros disueltos y en la acuosa las sales derivadas de la hidrólisis del MAO y restos inorgánicos. La separación de estas fases se realiza por decantación, desechándose la fase acuosa. La fase orgánica, que contiene los oligómeros en disolución, se seca con  $\text{MgSO}_4$  anhidro durante tres horas y se filtra. Finalmente se elimina el disolvente por destilación quedando como fracción más pesada los oligómeros puros. Estas moléculas han sido estudiadas mediante RMN-  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , CG y Maldi-TOF.

### **Polimerización de 1-hexeno.**

Las polimerizaciones de 1-hexeno se realizan en viales sellados con agitadores magnéticos y sin disolvente. En la caja seca se pesan los 5 mg ( $1 \times 10^{-5}$  mol) de catalizador y se sella el vial. La reacción comienza al inyectar a través del septum los 500 equivalentes de la disolución de MMAO y los 5 mL de 1-hexeno. La temperatura y agitación se mantienen constantes durante 6 horas. Los productos finales son aceites que se tratan de manera similar a la descrita para el propileno. Estos oligómeros han sido analizados mediante RMN-  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , CG y Maldi-TOF.

### **Copolimerización de etileno-1-hexeno.**

Las pruebas de copolimerización de etileno-1 hexeno se realizan de manera similar a la descrita para la polimerización de etileno. Los reactores empleados son matraces de fondo redondo con agitadores magnéticos. En estos reactores se pesa la cantidad apropiada de cocatalizador (1000 equivalentes de MAO seco) en la caja seca y bajo atmósfera de argón se conecta el reactor a la línea de vacío-etileno. A continuación, se añaden 48 mL de tolueno y la cantidad deseada de 1-hexeno (2, 5 o 10 mL) y a continuación se realizan dos ciclos de vacío/etileno para eliminar todo el argón del medio. Una vez purgado el reactor se satura la disolución del MAO y el 1-hexeno pasando etileno durante 30 minutos. El proceso de copolimerización comienza cuando se inyecta, bajo presión de etileno, el precatalizador disuelto en 2 mL de tolueno. Durante la prueba la presión de etileno y la temperatura de trabajo se mantienen constantes. Transcurrido el tiempo de copolimerización deseado, se detiene la alimentación de etileno y se añade al matraz una mezcla de disolución MeOH/HCl (5%). El copolímero que precipita se recupera mediante filtración. Después se lava varias veces con MeOH y se seca en la estufa de vacío a 80 °C hasta alcanzar peso constante. Los copolímeros aislados fueron estudiados por RMN-  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

### **Polimerización de MMA.**

La preparación de las especies activas y los ensayos de polimerización de MMA se han realizado bajo atmósfera inerte en la caja seca, mientras que el tratamiento y purificación de los polímeros se ha realizado al aire.

Para la reproducibilidad de estas pruebas resulta de vital importancia purificar el MMA antes de emplearlo como monómero debido a que es capaz de polimerizar por vía radicalica a altas temperaturas o en presencia de la luz. El proceso de purificación del MMA consta de dos pasos, primero se seca el monómero sobre  $\text{CaH}_2$  durante una noche y luego se destila. El MMA destilado se puede almacenar únicamente durante cortos periodos de tiempo a -20 °C y en ausencia de luz. Para asegurarnos de que empleamos MMA en su forma monomérica realizamos una segunda destilación previa al ensayo de polimerización.

Las pruebas se realizan en viales topacios y manteniendo una agitación constante durante todo el proceso. Las especies activas (complejos catiónicos **11-18**) se generan en la caja

seca mediante la reacción inmediata y estequiométrica entre el precatalizador y el cocatalizador deseado en 4 mL de tolueno. Una vez formada la especie activa, se agita durante cinco minutos y se añade 1 mL de MMA para comenzar la polimerización. Transcurrido el tiempo de reacción, el vial se saca de la caja seca y se detiene la reacción añadiendo 5 mL de metanol acidificado. La mezcla se precipita en 50 mL de metanol y se mantiene en agitación durante una noche, el PMMA se recupera por filtración.

La purificación del polímero se realiza por recrystalización de una disolución saturada de PMMA en acetona que se precipita en metanol frío. El polímero recrystalizado se vuelve a filtrar y se seca a vacío a 50 °C hasta peso constante. Los PMMA obtenidos se han caracterizado mediante RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y GPC.



### **Polimerización de L-lactida.**

La polimerización de L-lactida ha sido realizada bajo atmosfera inerte en la caja seca y en la línea de vacío-argón, mientras que el tratamiento y purificación de los polímeros se ha realizado al aire.

La L-lactida empleada como monómero se purifica previamente mediante recrystalización y sublimación. El primer paso sería pesar 10 g de L-lactida (Aldrich) y disolverlos en 100 mL de tolueno con agitación y reflujo. Cuando se disuelve toda la L-lactida se retira el calor y se deja que la disolución alcance temperatura ambiente, el sobrenadante se filtra y el sólido precipitado se seca y se sublima a vacío y a una temperatura de 100 °C. La L-lactida purificada se puede almacenar durante largos periodos de tiempo en la caja seca.

Las pruebas de polimerización se llevan a cabo en ampollas con llave Young. En la caja seca se pesan  $1 \times 10^{-5}$  mol de catalizador y los correspondientes 100 equivalentes de L-lactida, a continuación se adicionan los 2 mL de tolueno y el iniciador. Una vez fuera de la caja se introduce la ampolla en un baño donde se ajusta la temperatura y se mantiene constante la agitación. Transcurrido el tiempo de polimerización el proceso se detiene por precipitación de la mezcla en *n*-heptano. La polilactida se recupera por filtración y se seca hasta peso constante en una estufa de vacío. Los polímeros aislados fueron caracterizados por GPC.

## **5.6. Bibliografía.**

- (1) Panda, T. K.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W., *Organometallics*, **2003**, 22, 4, 877.



- (2) (a) Lancaster, S., <http://www.syntheticpages.org/pages/216>, **2003**, 216. (b) Chien, J. C. W.; Tsai, W. M.; Rausch, M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 22, 8570.
- (3) Abel, E. W.; Dunster, M. O., *J. Organomet.Chem.*, **1971**, 33, 2, 161.
- (4) Sudupe, M.; Cano, J.; Royo, P.; Herdtweck, E., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 15, 3074.
- (5) Rozell, J. M.; Jones, P. R., *Organometallics*, **1985**, 4, 12, 2206.
- (6) Cano, J.; Royo, P.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2001**, 40, 13, 2495.
- (7) Sudupe, M.; Cano, J.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G.; Frutos, L. M.; Castano, O., *Organometallics*, **2010**, 29, 1, 263.
- (8) Manxzer, L. E.; Deaton, J.; Sharp, P.; Schrock, R. R. In *Inorganic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc., **2007**.
- (9) Lancaster, S., <http://www.syntheticpages.org/pages/216>, **2003**, 215.
- (10) Feng, S.; Roof, G. R.; Chen, E. Y. X., *Organometallics*, **2002**, 21, 5, 832.



## *Capítulo 6.*

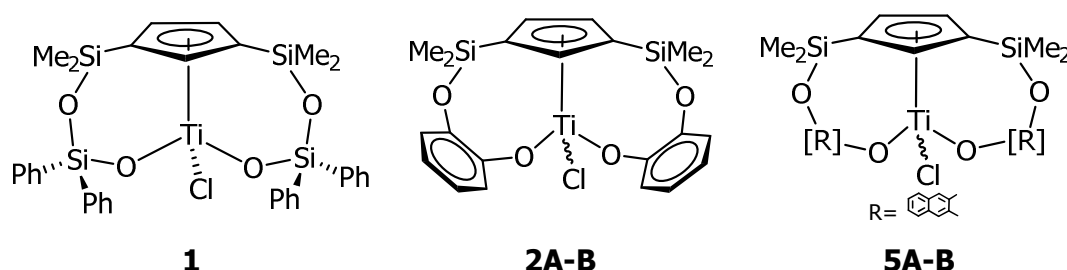
### *Conclusiones.*



## 6. Conclusiones.

Del trabajo presentado y discutido en esta Tesis podemos establecer las siguientes conclusiones:

**1.** Los complejos cloro de titanio **1**, **2A-B** y **5A-B** con distintos puentes dioxo en las posiciones 1 y 3 del anillo Cp se pueden preparar a partir de la reacción del complejo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}\{\text{SiMe}_2\text{Cl}\}_2)\text{Cl}_3]$  (**1**) con distintos dioles.



**2.** Los complejos alquilo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-1,2-OC}_6\text{H}_4\text{O})]_2\}\text{R}]$ , R=Me (**3A-B**) and R=Bz (**4A**) se pueden preparar a partir de la reacción de los complejos cloro (**2A-B**) con distintos agentes alquilantes.

**3.** Los complejos **2**, **3** y **5** se aíslan como una mezcla de isómeros **A** y **B**, la principal diferencia entre ambos es la disposición relativa de los sustituyentes alrededor del átomo de titanio central. Las estructuras de los isómeros **A** y **B** se pueden determinar mediante espectroscopia de RMN NOESY-2D y por difracción de rayos-X en el caso de los complejos **1**, **2B**, **3B** y **4A**. La disposición relativa de los ligandos alrededor del átomo de titanio central en los isómeros **B** es inusual, en los complejos **2B**, **3B** y **5B** el enlace Ti-Cl (**2B**, **5B**) o Ti-Me (**3B**) se sitúa bajo la posición 2 del anillo Cp, mientras que para los isómeros **A** y el resto de los complejos monociclopentadienilo 1,3 disustituídos descritos en la literatura este enlace se ubica bajo el enlace C-C de las posiciones 4 y 5 del anillo Cp. La ausencia de isómero **4B** podría deberse al mayor volumen estérico que ocupa el grupo bencilo.

**4.** El estudio de la reacción de isomerización de los complejos **5A** y **5B** mediante experimentos de EXSY-2D ha permitido calcular la entalpía y la entropía de activación del proceso. Los valores de *entalpía de activación* ( $\Delta H^\ddagger$ ) encontrados son similares a los de calculados, teórica o experimentalmente, para procesos de isomerización que transcurren a través de mecanismos de pseudorotación de Berry, de rotación turnstile, inversión de

configuración, ruptura de enlace o mediante mecanismos que incluyen varios procesos como los anteriores. No obstante, los valores calculados para la *entropía de activación* ( $\Delta S^\ddagger$ ) son pequeños y similares a los encontrados para procesos de isomerización no disociativos. Por tanto, proponemos que la isomerización de los complejos tipo **A** y **B** transcurre a través de un mecanismo que no implica la disociación de la molécula.

**5.** El complejo *diansa*-metalloceno  $\{\text{Zr}[(\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{-}\mu,\mu\text{-}1,3\text{-(Me}_2\text{SiOSiMe}_2)_2]\text{Cl}_2\}$  (**6**) se puede sintetizar por hidrólisis del complejo  $\{\text{Zr}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}1,3\text{-(SiMe}_2\text{Cl)}_2]\text{Cl}_3\}$  (**II**) en presencia de  $\text{NEt}_3$ . Este derivado *diansa* es el primer ejemplo de un metalloceno con puentes siloxo en las posiciones 1 y 3 del anillo. A partir del estudio del complejo **6** mediante rayos-X sabemos que la esfera de coordinación de este derivado es similar a la del zirconoceno  $\{\text{Zr}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}_2\}$  y mucho más constreñida que la de su isómero  $\{\text{Zr}[(\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{-}\mu,\mu\text{-}1,2\text{-(Me}_2\text{SiOSiMe}_2)_2]\text{Cl}_2\}$ .

**6.** Los nuevos complejos de titanio: **1**, **2A-B**, **3A-B** y **4A**, el *diansa*-metalloceno **6** y los descritos por nuestro grupo de investigación  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}1,3\text{-[SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Bz}]$  (**8**),  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}1,3\text{-[SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Me}]$  (**9**) y  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-}1,3\text{-[SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Me}]$  (**10**) fueron estudiados de manera preliminar en la polimerización de etileno, MMA y *L*-lactida para estudiarlos en mayor profundidad en aquellos procesos es los que presentan un mejor comportamiento.

**7.** El estudio de polimerización y copolimerización de  $\alpha$ -olefinas del complejo  $\{\text{Zr}[(\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{-}\mu,\mu\text{-}1,3\text{-(Me}_2\text{SiOSiMe}_2)_2]\text{Cl}_2\}$  (**6**) nos permite concluir que:

✚ En la polimerización de etileno el complejo **6** es muy activo y genera oligómeros lineales a alta temperatura.

✚ El catalizador **6** produce oligómeros atácticos de propileno como consecuencia de su estructura  $\text{C}_{2v}$ , siendo regioespecífico en la inserción del monómero y generando moléculas con enlaces vinilidenos terminales susceptibles de una posterior funcionalización.

✚ La oligomerización de 1-hexeno, catalizada por el complejo **6**, conduce a una alta selectividad, del orden del 85% en la formación del dímero con grupos vinilideno terminales.

✚ El complejo **6** es activo en la copolimerización de etileno/1-hexeno generando copolímeros de bajo peso molecular y alto contenido de 1-hexeno.

**8.** La reacción de los complejos **8**, **9** y **10** con distintos cocatalizadores genera las especies catiónicas  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{][RB(C}_6\text{F}_5)_3]$ , R=Bz (**11**), Me (**12**),  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{][MeB(C}_6\text{F}_5)_3]$  (**13**),  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{][RAl(C}_6\text{F}_5)_3]$ , R=Bz (**14**), Me (**15**),  $\{[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{][MeAl(C}_6\text{F}_5)_3]$  (**16**),  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{][B(C}_6\text{F}_5)_4]$  (**17**) y  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{][B(C}_6\text{F}_5)_4]$  (**18**) que han sido posteriormente estudiadas en la polimerización del MMA.

Los complejos iónicos: **11-13**, **15**, **17** y **18** son activos en la polimerización de MMA, generando en todos los casos PMMA predominantemente sindiotáctico.

La principal reacción de desactivación los complejos **11-18** es la transferencia de  $\text{C}_6\text{F}_5$  desde el cocatalizador al átomo de zirconio central. La formación del derivado pentafluorofenilo para los complejos **14** y **16** es inmediata y muy rápida, justificándose así su inactividad catalítica.

Los valores de TOF encontrados permiten clasificar a los complejos **11**, **12**, **15** and **17** como muy activos ( $100 \text{ h}^{-1} < \text{TOF} < 1000 \text{ h}^{-1}$ ), mientras que los compuestos **13** y **18** mantienen una actividad moderada ( $10 \text{ h}^{-1} < \text{TOF} < 100 \text{ h}^{-1}$ ).

Las características del proceso catalítico con los complejos **11-13**, **15**, **17** y **18** y las propiedades de los PMMA aislados nos han permitido descartar como posibles mecanismos de reacción los basados en procesos de coordinación-adición.

Las características y propiedades del PMMA aislado coinciden con lo descrito para polimerizaciones con pares iónicos frustrados de Lewis (LPP). Este mecanismo podría justificar la formación de PMMA con los complejos **11-13**, **15**, **17** y **18**.

**9.** Los complejos **3** y **4** resultaron ser inactivos en la polimerización de *L*-lactida, sin embargo los complejos **8** y **10** son muy activos aunque con un moderado control sobre el proceso de polimerización,  $\text{PDI} = 1.36\text{-}1.95$ . Los valores de pesos moleculares de la PLLA son menores que los teóricos en todos los casos. Los estudios de reactividad de los complejos **8** y **10** con alcoholes y la *L*-lactida permiten justificar los menores pesos moleculares debido a la existencia de varios sitios activos por cada centro metálico.

**10.** La síntesis de los complejos alcóxido  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}(\text{SiMe}_2[\eta^1\text{-OSi(C}_6\text{H}_5)_2\text{O}])_2\}\text{O}^t\text{Bu}]$  (**19**),  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-1,2-OC}_6\text{H}_4\text{O})]_2\}\text{O}^t\text{Bu}]$  (**20A-B**),  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{O}^t\text{Bu}]$  (**21**) e iminoacilo  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\{\eta^2\text{-CMe}$

[=N<sup>n</sup>Bu]]] (**22**) y [Ti{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)-1,3-[SiMe<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>}{η<sup>2</sup>-CMe[=N<sup>n</sup>Bu]]}] (**23A**) podría evitar la adición de alcoholes iniciadores, controlándose así el número de cadenas que crecen sobre cada centro metálico.

**11.** Los complejos de titanio **19**, **20A-B** y **23A** no resultaron activos en la polimerización de *L*-lactida. Por tanto, a pesar de los distintos grupos puente, -OSiPh<sub>2</sub>O- (**19**) y -OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O- (**3A-B**, **4A**, **20A-B** y **23A**) y grupos sustituyentes estudiados, Me (**3A-B**), Bz (**4A**), O<sup>t</sup>Bu (**19** y **20A-B**) y MeCN(=<sup>n</sup>Bu) (**23A**), no hemos encontrado ningún complejo de titanio que sea activo en la polimerización de *L*-lactida en las condiciones estudiadas. El pequeño tamaño del átomo de titanio central puede justificar la inactividad o el bajo rendimiento de estos catalizadores en la polimerización de *L*-lactida.

**12.** Los complejos de doble geometría forzada de zirconio, alcoxo (**21**) e iminoacilo (**22**), son activos en la polimerización de *L*-lactida. Las conversiones alcanzadas por los catalizadores **21** y **22** son altas y similares a la de los catalizadores **8** y **10**. La conversión del complejo alcóxido **21** es mayor que la del derivado iminoacilo **22**. Los valores de PDI 2.00 y 1.50 para la polilactida obtenida con los catalizadores **21** y **22**, respectivamente, nos indican un control moderado del proceso. La mayor concordancia entre los pesos moleculares teóricos y experimentales de la PLLA generada por **21** y **22** indica que la polimerización transcurre a través de un único grupo iniciador, mejorando así lo observado para los catalizadores alquilo **8** y **10**.



## Chapter 7.

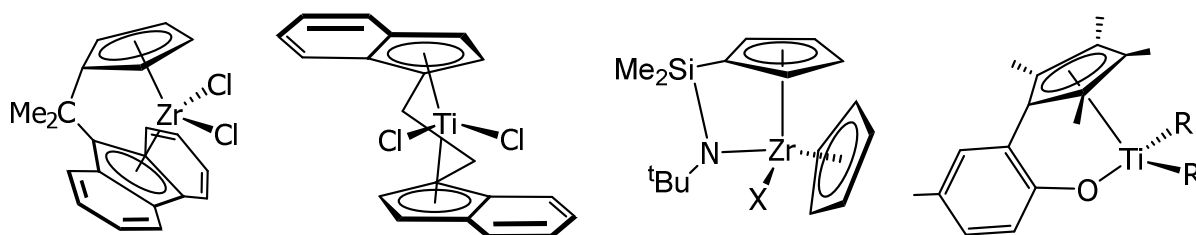
*Summary and conclusions.*



### 7.1. Introduction.

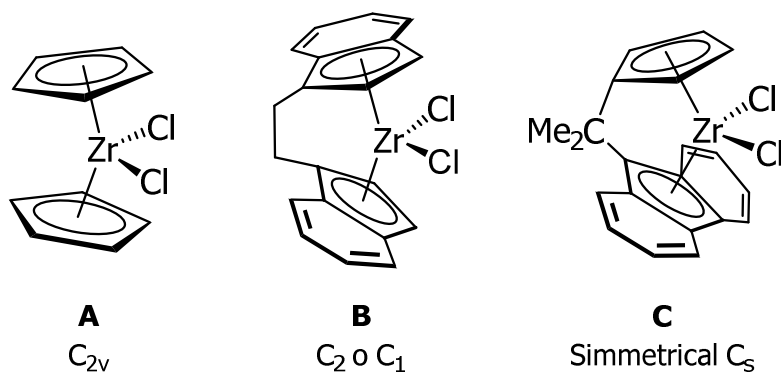
Since the Karl Ziegler<sup>1</sup> and Giulio Natta<sup>2</sup> discoveries about ethene and isospecific propene polymerization by group 4 metal salts, a plethora of complexes have been developed and applied in stereospecific  $\alpha$ -olefin polymerization. These studies demonstrated that the catalyst structure affects to important parameters such as catalytic activity, molecular weight, polydispersity and polymer microstructure.

Among these complexes, compounds with cyclopentadienyl ligands have been extensively studied and applied in  $\alpha$ -olefin polymerization. Tuning the steric and electronic properties of Cp rings an important modification of the catalytic activity or selectivity can be achieved. The principal results of these modifications are *ansa*-metallocene<sup>3</sup> or constrained geometry complexes (CGC)<sup>4</sup> (figure 1). Both types of complexes improve the performance of the previous catalytic systems.



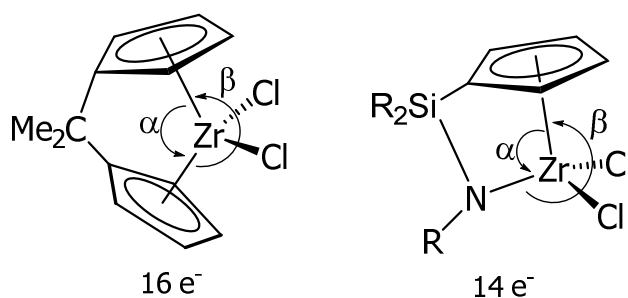
**Figure 1.** Different types of cyclopentadienyl transition metal complexes used in  $\alpha$ -olefin polymerization.

In the case of the *ansa*-metallocenes, the introduction of a bridge between the two Cp groups prevents the Cp ring rotation and permits the formation of catalysts with different symmetries. The consequence of these new geometries is the production of polymers with specific microstructures.<sup>5</sup> For example, in propylene polymerization, a catalysts with  $C_{2v}$  symmetry can produce an atactic polymer<sup>6</sup> (figure 2A), whereas complexes with  $C_1$  and  $C_2$  symmetry (figure 2B) generate isotactic polypropylene being more stereospecific with the  $C_1$  catalysts.<sup>7</sup> Finally, syndiotactic polypropylene is obtained using a  $C_s$  symmetry catalyst<sup>8</sup> (figure 2C). Furthermore, the bridge makes the coordination sphere of these compounds larger and clearer than in the metallocene, therefore, these systems copolymerize  $\alpha$ -olefins with higher rates of comonomer incorporation.<sup>9</sup>



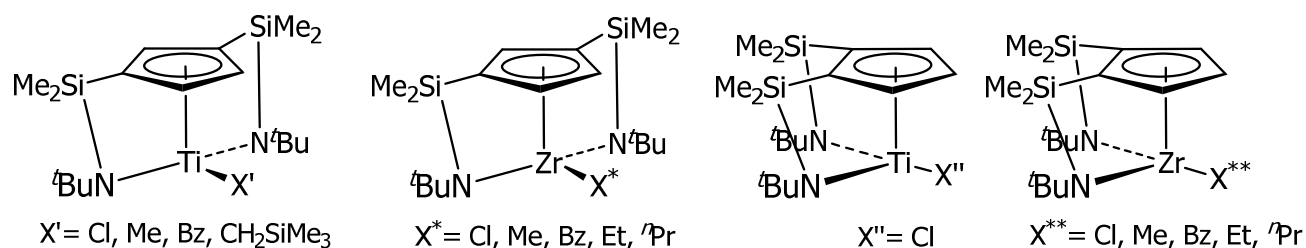
**Figure 2.** Different types of metallocene active in the polymerization of propylene.

On the other hand, in the case of constrained geometry complexes (CGC), the introduction of the  $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^1$ -amide ligand replacing one of the Cp groups afforded more active and stable catalysts.<sup>4a,10</sup> These derivatives have a special reactivity due to the particular configuration of the metal center. The CGC are systems with 14 electrons, more acid than their predecessor, the metallocene complexes, and therefore more reactive (figure 3).<sup>10</sup> The presence of the amide group enhances the stability of the metal center by donation of  $\pi$  electron density, which explains the greater stability of the GCC complex in drastic reaction conditions such as high temperatures and very high amounts of MAO.<sup>11</sup>



**Figure 3.** Main structural differences between ansa-metallocene and constrained geometry complexes (CGC).

A modification in the structure of CGC has been developed by our research group by introducing an additional amido group in the cyclopentadienyl ring giving a new family of compounds, the double constrained geometry complexes (figure 4). The 1,2 and 1,3-di(silylamido)cyclopentadienylbenzyl zirconium and titanium complexes are active in the ethylene polymerization<sup>12</sup> and show a high incorporation of 1-hexene in the ethylene/1-hexene copolymerization.<sup>13</sup>



**Figure 4.** 1,2- and 1,3-di(silylamido)cyclopentadienyl zirconium and titanium complexes described by our research group.<sup>13a,b,14</sup>

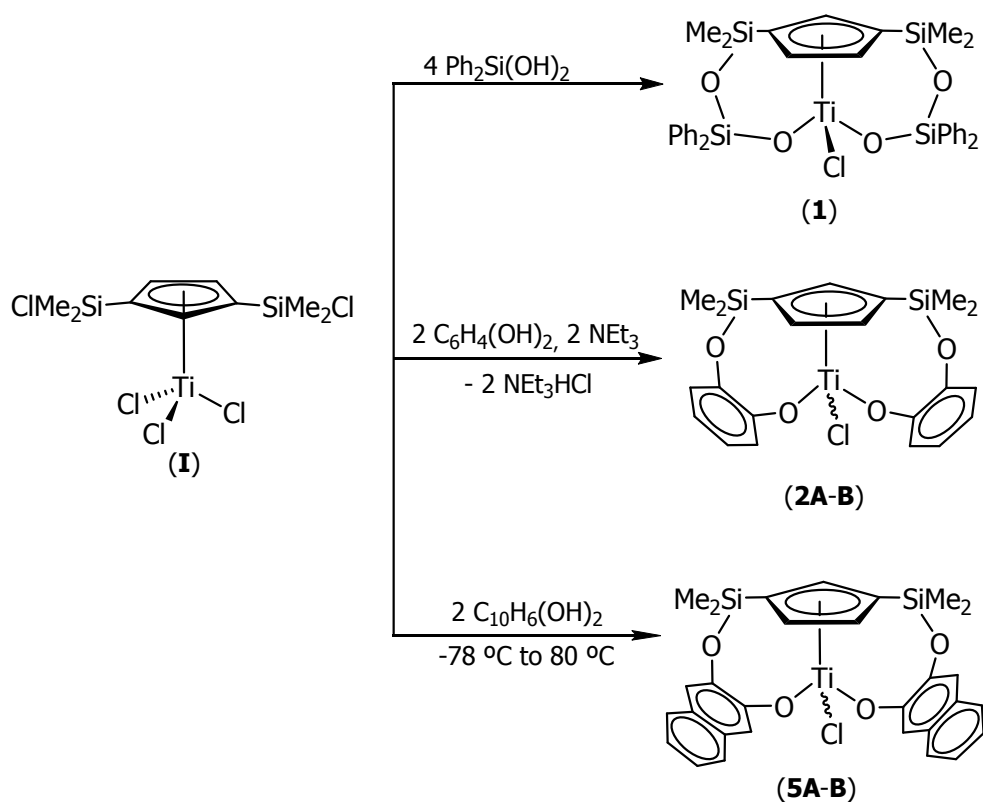
In view of this background the following objectives were proposed:

- ✚ Synthesis and characterization of new complexes with different bridging groups between the Cp ring and metal.
- ✚ Study of these complexes as catalysts in different polymerization process.
- ✚ Expand the study of 1,2- and 1,3-di(silylamido)cyclopentadienyl zirconium and titanium complexes as catalysts in the polymerization of polar monomers such as MMA or L-lactide.

## 7.2. Results and discussion.

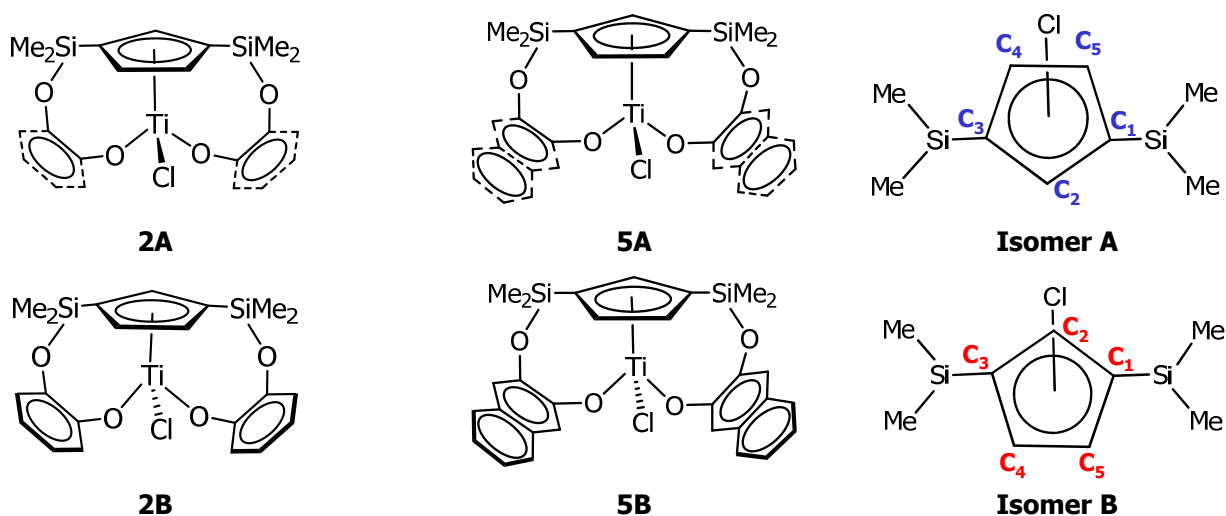
### 7.2.1. Synthesis of 1,3-[dimethylsilyl(dioxo)]cyclopentadienyl titanium complexes (**1**, **2A-B** and **5A-B**).

The synthesis of complexes **1**, **2A-B** and **5A-B** was performed by reaction of the compound  $\{\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(SiMe}_2\text{Cl)}_2]\text{Cl}_3\}$  (**I**) with different diols (scheme 1). Complex **1** is obtained with 40% yield using 4 equivalents of  $\text{Ph}_2\text{Si(OH)}_2$ , the reason of this excess and the low yield of this reaction is the formation of polysilanes as side product. Complexes **2A-B** and **5A-B** were obtained using the equimolar proportion of 1,2-benzenediol or 1,2-naphtalenediol respectively.



**Scheme 1.** Synthesis of chloro compounds **1**, **2A-B** and **5A-B**.

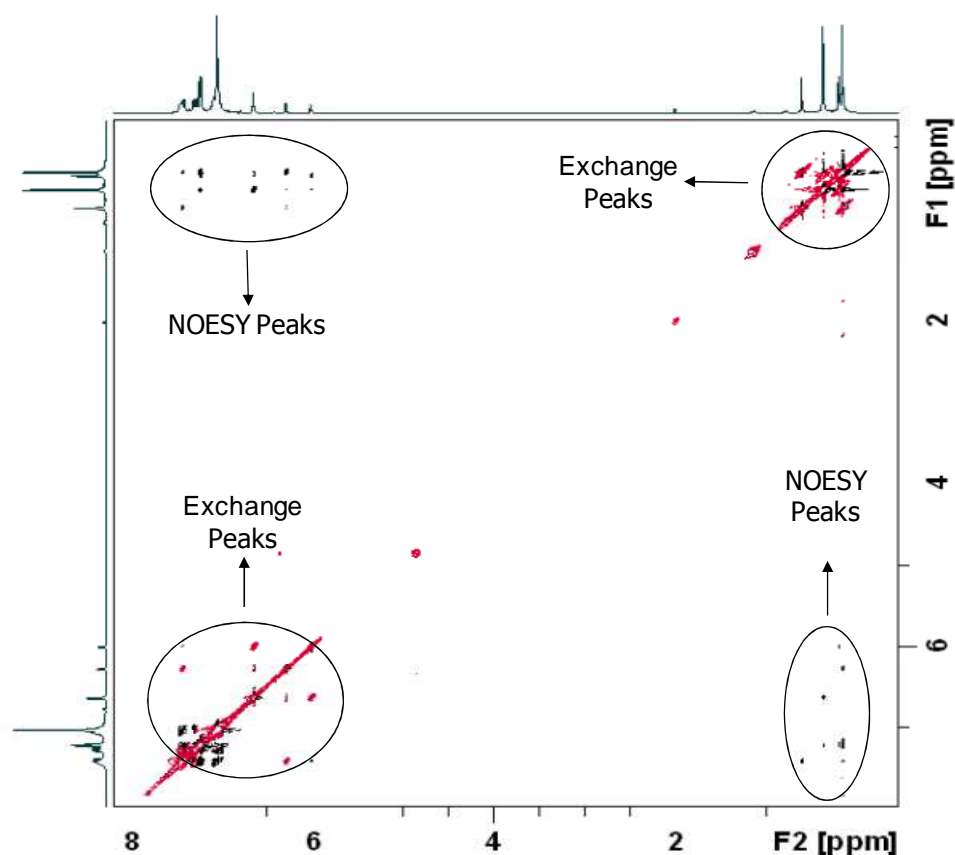
The chloro complexes **2** and **5** were obtained as two isomers, **A** and **B**, due to a different arrangement of the ligands around the metal center (figure 5). The relative ratio of the isomers in solution depends on the reaction temperature and solvent. The structure of each isomer, **2A-B** and **5A-B**, was determined by  $^1\text{H}$ -NMR and 2D-NOESY. The titanium complex **2B** was isolated as a crystalline orange solid and the molecular structure could be studied by X-ray diffraction methods.



**Figure 5.** Isomers **A** and **B** of the complexes **2** and **5**.

The structure of the isomer **B**, with the chloro substituent below the C<sub>2</sub> carbon of the Cp ring, is singular when compared with others 1,3 double bridge monocyclopentadienyl complexes. In general, the 1,3-di(silylamido)cyclopentadienyl zirconium and titanium complexes previously described <sup>13a,b,14</sup> have a structure similar to that observed in the isomer **A**; in this case, the chloro atom is located under the C-C bond of the 4 and 5 positions of the Cp ring (figure 5).

The 2D-NOESY spectrum of complex **5** presents two types of signals (figure 6). The NOESY peaks, with a different phase to the diagonal, indicating the proximity in the space of different groups, and exchange peaks, with the same phase of the diagonal. These last peaks suggest that a chemical exchange reaction between **A** and **B** isomers occurs on the NMR time scale.



**Figure 6.** 2D-NOESY spectrum of the complex **5A** and **5B**.

The exchange between the two conformers of **5A** and **5B** was studied by Two Dimension Exchange Spectroscopy (2D-EXSY).<sup>15</sup> Full series of 2D NOESY experiments with mixing times ranging from 100 ms to 1000 ms were recorded in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> at different temperatures (25, 30, 35, and 40 °C). Kinetic rate constants for the forward and reverse processes and equilibrium constants at different temperatures were calculated from equation 1.<sup>16</sup>

$$k = \frac{1}{t_m} \ln \left( \frac{I+1}{I-1} \right) \quad (1)$$

Averaged kinetic activation energies ( $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ) and entropies ( $\Delta S^\ddagger$ ) for the forward and reverse reactions were calculated from the Eyring-Polanyi equation (equation 2).

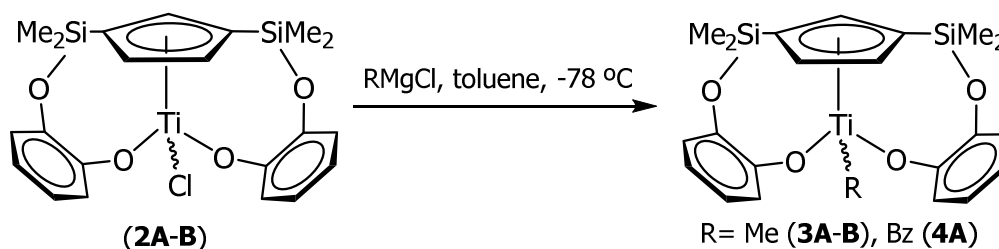
$$\ln \frac{k}{T} - \ln \frac{k_B}{h} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (2)$$

(Lineal form)

The values of  $\Delta H^\ddagger$  are  $72.78 \text{ kJ/mol}$  for the forward reaction and  $64.92 \text{ kJ/mol}$  for the reverse process. These values of enthalpy are consistent with different mechanisms: Berry pseudorotations,<sup>17</sup> turnstile rotation,<sup>17b,18</sup> inversions,<sup>19</sup> bond breaking<sup>16a,20</sup> or several of them simultaneously.<sup>21</sup> Nevertheless, the low and negative entropy values,  $-15.25 \text{ J/mol}$  for the forward reaction and  $-48.63 \text{ J/mol}$  for the reverse reaction, would agree with a non-dissociative mechanism.<sup>18b,22</sup>

### 7.2.2. Synthesis of 1,3-[dimethylsilyl(dioxo)]cyclopentadienylalkyl titanium complexes (**3A-B** and **4A**).

Treatment of chloro compounds **2A** and **2B** with one equivalent of different alkylating reagents, gave the corresponding alkyl complexes  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-1,2-OC}_6\text{H}_4\text{O})]_2\}\text{R}]$ , R=Me (**3A** and **3B**) and R=Bz (**4A**) (scheme 2). The methyl complexes are obtained as a mixture of two isomers (**A** and **B**) in a similar ratio to that observed for complexes **2A-B**. It is noteworthy that for the benzyl complex the **4B** isomer is not formed and **4A** is observed as unique product of the reaction. The major steric bulk of the substituent may be the reason for the absence of isomer **B**, similar behavior has been described for salicyloxazoline ruthenium complexes.<sup>23</sup>



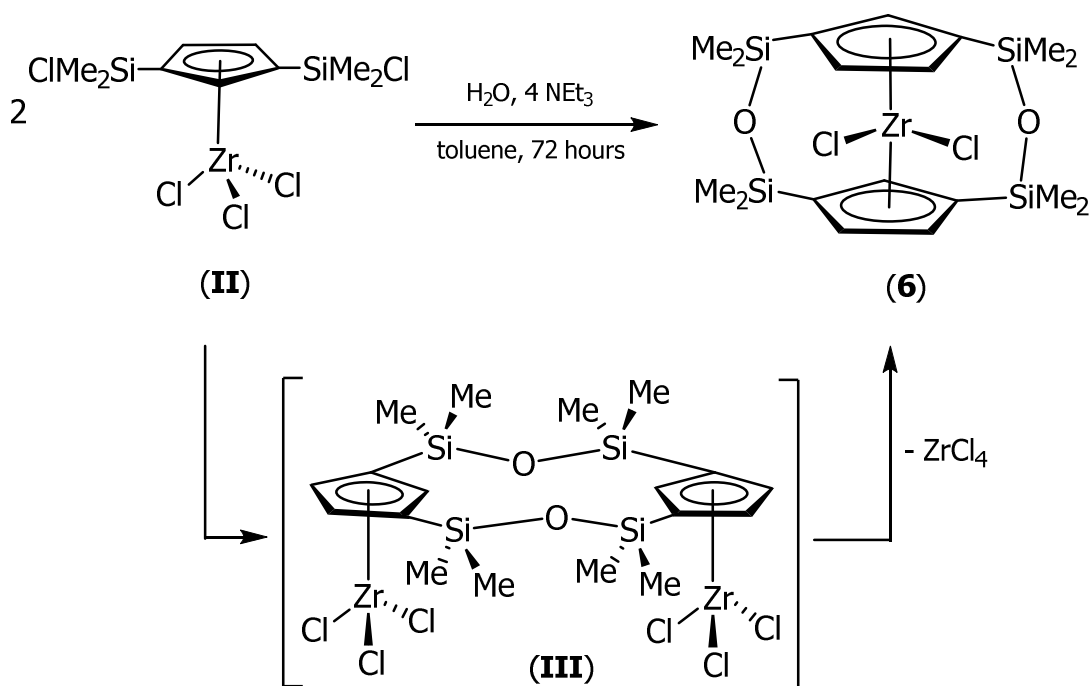
**Scheme 2.** Synthesis of alkyl complexes **3A-B** and **4A**.



The structure of each molecule, **3A**, **3B** and **4A** was determined by  $^1\text{H-NMR}$ , 2D-NOESY and in the case of **3B** and **4A** appropriate monocrystals were obtained to be studied by X-ray diffraction methods. The alkyl complexes **3A-B** and **4A** have the same rearrangement of ligands observed for the complexes **2A-B** and **5A-B** (figure 5).

### 7.2.3. Synthesis of 1,3-[(dimethylsilyl)<sub>2</sub>oxo]dicyclopentadienylchloro zirconium (IV) complex (**6**).

The corresponding zirconium complexes with oxo bridges were tried to synthesize following the same procedure employed for the titanium complexes but the desired complexes were not obtained. In all cases the same zirconium complex  $[\text{Zr}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)_2\text{-}\mu, \mu\text{-}1,3\text{-(Me}_2\text{SiOSiMe)}\}\text{Cl}_2]$  (**6**) was isolated in high yield. This *diansa*-metallocene **6** is selectively achieved by the hydrolysis of the complex **II** in presence of  $\text{NEt}_3$  (scheme 3).



**Scheme 3.** Synthesis of 1,3-disiloxo-bridged dichloro zirconocene (**6**).

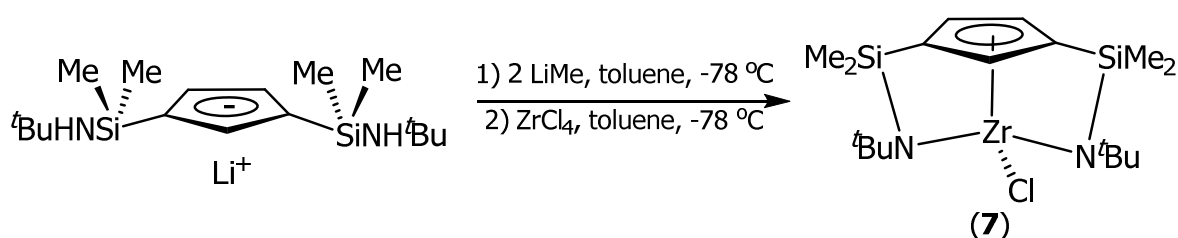
Few examples of double silicon bridged group IV metallocene have been reported previously, which include the two silicon bridges in 1,2-positions on the Cp ring.<sup>24</sup> Complex **6** is the first metallocene with siloxo bridges in the 1,3 positions on the Cp ring, only Erker's group described a 1,3 carbon-silicon bridged metallocene but with one of these bridges coming from the olefin reduction of a Cp ring substituent after incorporation to the metal center.<sup>25</sup>

The formation of **6** can be rationalized suggesting that the reaction proceeds through the double bridged bimetallic zirconium intermediate **III** (scheme 3). This species could eliminate  $\text{ZrCl}_4$  intermolecularly if a trans configuration is assumed (intramolecular elimination could be possible from a cis configuration). The double 1,3-bridged complex **6** shows structural parameters more similar to those of  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]^{26}$  and ansa-siloxo  $[\text{Zr}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{-}\mu\text{-(Me}_2\text{SiOSiMe)}\}\text{Cl}_2]^{27}$  than to the double bridged  $[\text{Zr}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)_2\text{-}\mu,\mu\text{-1,2-(Me}_2\text{SiOSiMe)}\}\text{Cl}_2]^{24\text{d}}$ . In view of the structural properties, a study of the behavior of **6** in  $\alpha$ -olefin polymerization/ oligomerization is one of our principal objectives.

#### 7.2.4. Synthesis of the double silyl- $\eta^1$ -amido-bridged chloro and alkyl complexes.

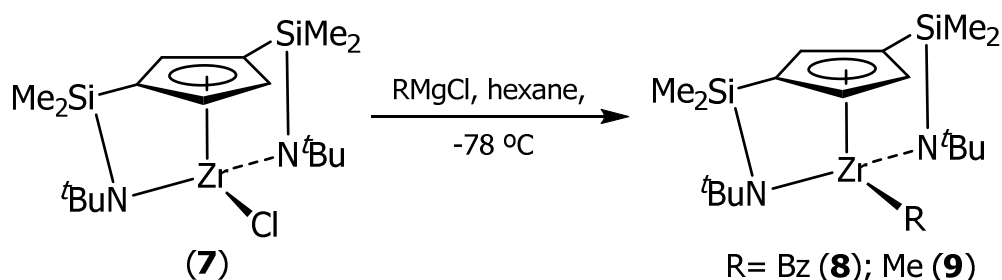
The double silyl- $\eta^1$ -amido-bridged complexes were prepared following the synthetic route described by our research group.<sup>13a,b,14</sup> This kind of complex was studied as  $\alpha$ -olefin catalyst and the objective of this work is to extend the study to the polymerization of polar monomers like MMA and *L*-lactide.

The chloro complex  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-[SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Cl}]$  (**7**) was prepared in two steps (scheme 4). We obtained first the trilithium salt by reaction of the monolithium salt  $[\text{Li}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-[SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}]$  with two equivalents of MeLi. After addition of  $\text{ZrCl}_4$  to the monolithium salt a mixture of compounds was obtained containing the  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-[SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Cl}]$  (**7**) derivative as the major and unique identified reaction product. Crystallization of the reaction mixture allows isolating complex **7** as a pure complex.



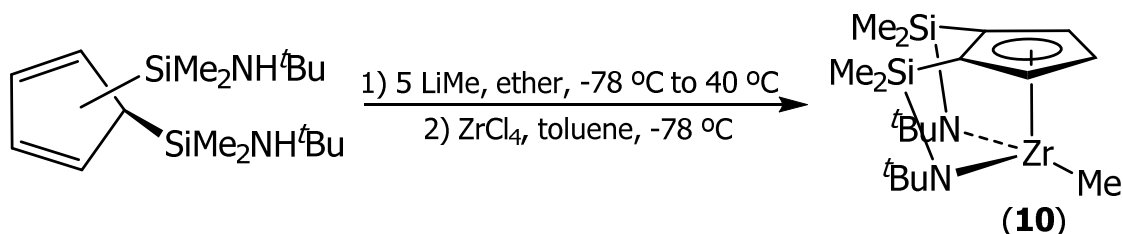
**Scheme 4.** Synthesis of the double constrained complex **7**.

Treatment of  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-[SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Cl}]$  (**7**) solutions with one equivalent of different alkylating reagents gave the different double silyl- $\eta^1$ -amido-bridged cyclopentadienyl alkyl complexes  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-[SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{R}]$ , R=Bz (**8**) and R=Me (**9**) (scheme 5).



**Scheme 5.** Synthesis of the alkyl complexes **8** and **9**.

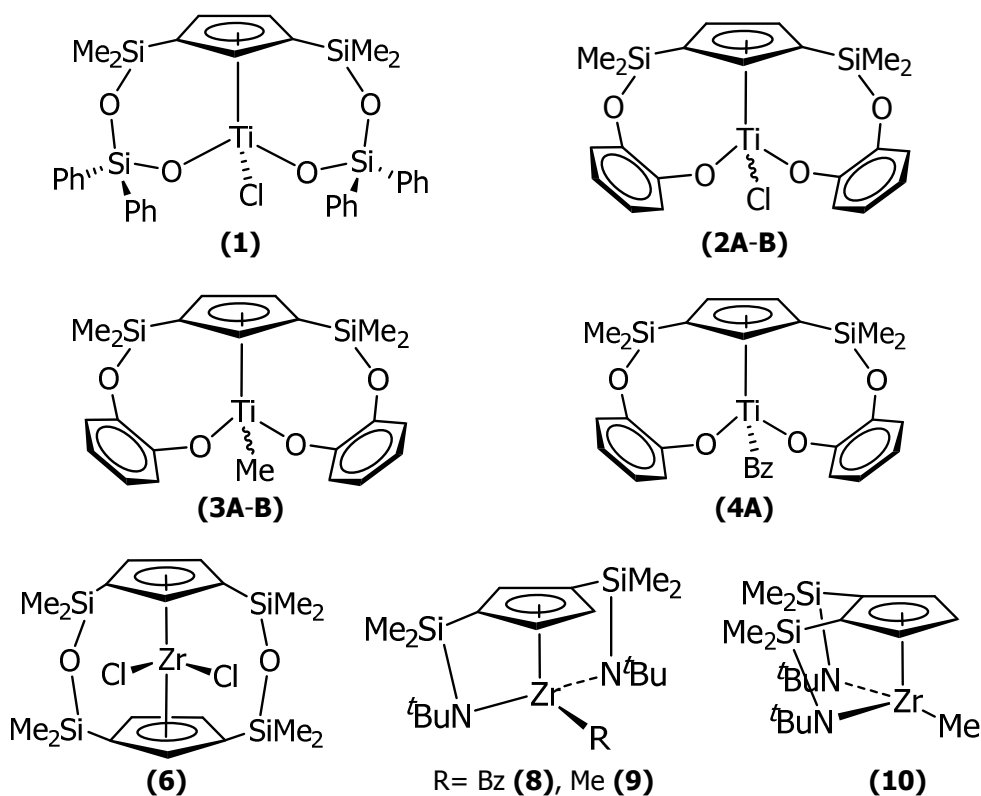
The 1,2 di(silylamido)cyclopentadienyl complex  $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]\}_2\text{Me}]$  (**10**) was obtained by treating a cooled solution of the di(silylamino)cyclopentadiene neutral precursor  $\{\text{C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2(\text{N}^t\text{Bu})]_2\}$  with a large excess of LiMe and subsequent treatment of the reaction mixture with  $\text{ZrCl}_4$  (scheme 6).



**Scheme 6.** Synthesis of the methyl complex **10**.

#### 7.2.5. Preliminary studies of polymerization.

Preliminary polymerization studies were carried out using compounds **1-10** (figure 7). The double constrained complexes with the silylamido bridge (**8-10**) were previously tested as polymerization and copolymerization  $\alpha$ -olefins catalysts,<sup>13a,13c,28</sup> therefore, they will not be included in the polymerization of  $\alpha$ -olefins. The preliminary polymerization studies were carried out with different monomers: ethylene, MMA and L-lactide.



**Figure 7.** Selected complexes as possible polymerization catalysts.

A representative complex of each structural series has been selected for each different catalytic process, not all the complexes have been tested in all the polymerizations.

#### α-Olefin polymerization.

The chloro compounds **1**, **2A-B** and **6** (figure 7) were studied as catalysts for ethylene polymerization in usual conditions. Only traces of PE were obtained from the double bridged catalysts **1** and **2A-B**, whereas the *diansa*-metallocene **6** showed high catalytic activity. The lack of activity for compounds **1** and **2A-B** may be due to their structures. The coordination sphere of the complexes **1** and **2A-B** are smaller than the active double constrained complex  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-N}^t\text{Bu})]_2\}\text{Bz}]$ ,<sup>13c</sup> hindering the insertion of ethylene and the chain growing reaction.

#### MMA polymerization.

Complexes **3A-B**, **4A**, **8-10** (figure 7) were tested as catalyst in MMA polymerization processes. The titanium complexes **3A-B** and **4A** are inactive, this behavior coincides with the observed in the polymerization of ethylene, the poor performance of the catalysts **3A-B** and **4A** can be explained again by the smaller size of the metal and the bulky dioxo

bridges, like in the  $\alpha$ -olefin polymerization. Compounds **8-10** polymerized MMA in the presence of one equivalent of  $B(C_6F_5)_3$ . The resulting PMMA are predominantly syndiotactic, with high molecular weights ( $M_n \text{ exp} > 1 \times 10^4$ ) and narrow molecular weight distributions (PDI = 1.16-1.39).

#### *L*-lactide polymerization.

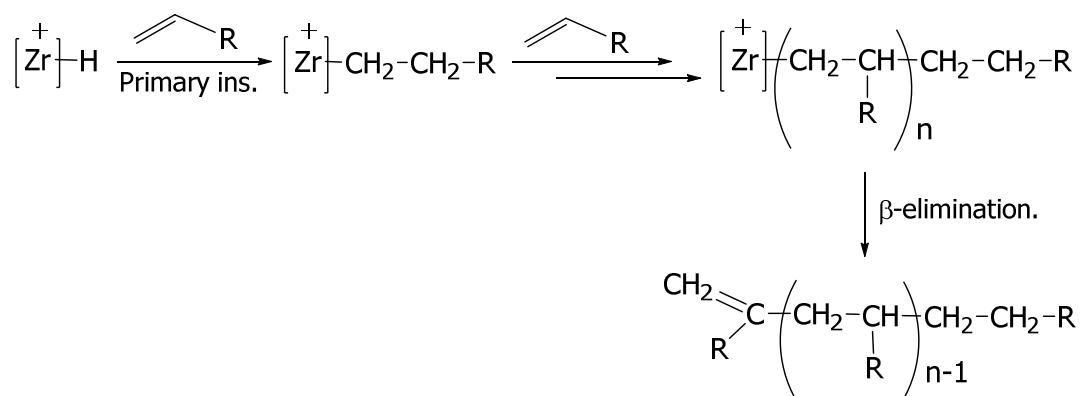
The alkyl complexes **3A-B**, **4A**, **8** and **10** (figure 7) were tested as ROP catalysts of *L*-lactide. Catalytic conditions such as solvent, temperature and coinitiator have been systematically studied.

The titanium complexes **3A-B** and **4A** are inactive in all conditions studied. The zirconium compounds **8** and **10** are inactive in THF or  $CH_2Cl_2$  at room temperature but they are active in toluene at temperatures above 90 °C and reaction volumes of 2 or 3 mL. Also, complexes **8** and **10** are more active in presence of isopropyl alcohol. The PDI values of the resulting polymers show a moderate control in the polymerization, PDI= 1.48-1.98 and the experimental molecular weights are lower than the theoretical estimated values.

#### **7.2.6. $\alpha$ -Olefin polymerization studies with the diansa-metallocene **6**.**

According to the preliminary ethylene polymerization tests, complex **6** is a good catalyst, for this reason we decided extend the studies to other parameters and  $\alpha$ -olefins. Some conclusions were immediately obtained; the polymerization activity of **6** at 25 °C is independent of the Zr/Al molar ratio in the explored range (500-1500), and the highest catalytic activity is obtained at 50 °C. As expected for a single-site catalyst, in the ethylene polymerizations the molecular weight distributions are monomodal and the PDI values are in the range of 1.8-2.2. The  $M_n$  values dramatically decrease as the polymerization temperature is increased to 90 °C. All samples obtained consist of linear polyethylene with melting points in the range of 139-141 °C and the  $^{13}C$  and  $^1H$  NMR spectra are consistent with linear structures containing saturated alkyl *n*-butyl moieties as chain-ending groups. This result rules out termination reactions via  $\beta$ -hydrogen elimination and is consistent with chain transfer of the growing polymer chain to the aluminum of the MAO cocatalyst. The precatalyst **6** was also active in higher olefin oligomerizations. In the propene oligomerization, the crude products appeared as opaque solids or liquid waxes. The NMR spectrum of the oligopropene samples is consistent with vinylidene and *n*-propyl polymer end groups. The intensity ratio of the two  $^1H$  patterns confirms that all of the oligomers

have unsaturated chain endings, ruling out a termination reaction via chain transfer to aluminum, as previously observed for the oligoethylene samples. The molecular weights significantly decrease as the polymerization temperature is increased to 70 °C. The  $^{13}\text{C}$  NMR analysis confirmed the polymer chain-ending structure with a propagation reaction involving exclusively a 1,2-insertion (scheme 7). The oligopropylenes are atactic, as expected for the  $\text{C}_{2v}$  symmetry of the precatalyst **6**.



**Scheme 7.** Mechanism for the propylene ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) or 1-hexene ( $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$ ) oligomerization catalyzed by complex **6**.

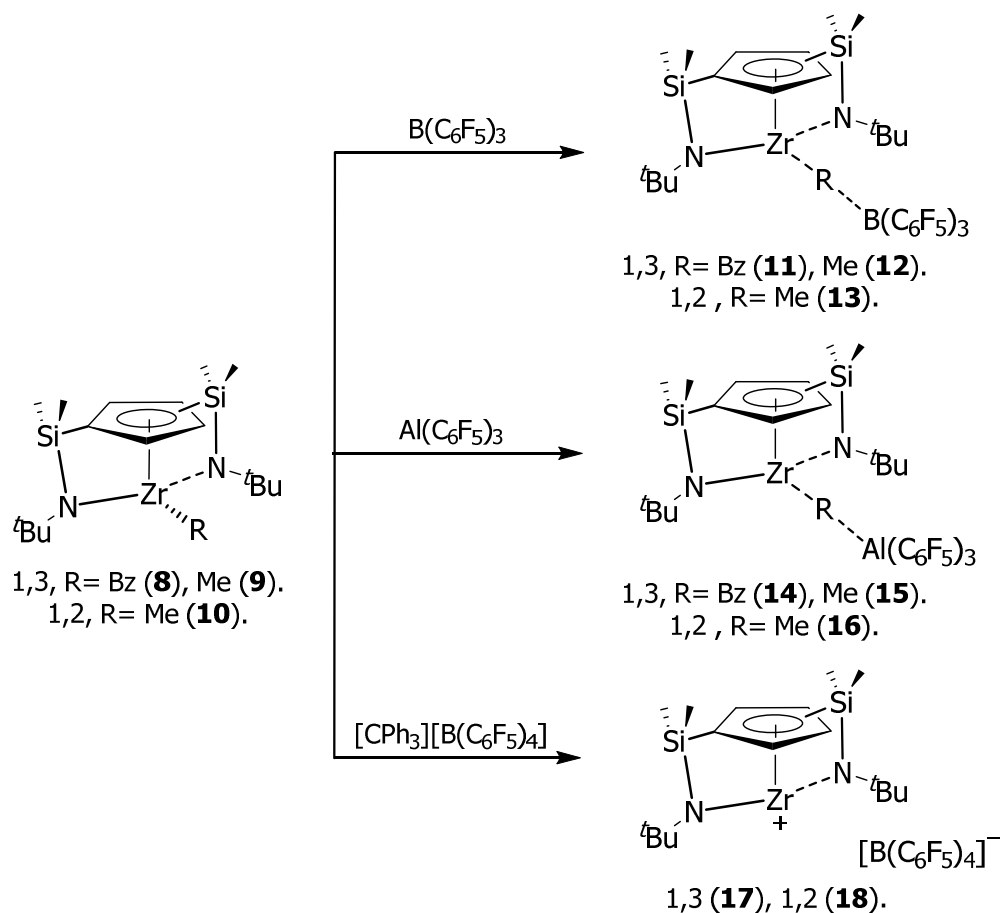
1-Hexene oligomerization catalyzed by **6**/MMAO was carried out in bulk at different temperatures from 25 °C to 90 °C. NMR analysis of the product mixtures was consistent with oligo-1-hexene arising from the primary monomer insertion into the  $[\text{Zr}]-\text{H}$  bond and termination via  $\beta$ -H elimination after regioregular primary insertion (scheme 7). The oligo-1-hexene are atactic, as previously observed for the oligopropene samples. In the NMR spectra we identify a dimer as a major product of reaction; the dimeric molar fraction was determined by GC and found to increase from 49 % (at 25 °C) to 77% (at 90 °C).

Finally, the copolymerization of ethylene and 1-hexene using **6** as catalyst was tested. The resulting materials have a great incorporation of 1-hexene, 4 % after addition of 2 mL of 1-hexene to the reaction mixture and 29 % when 10 mL were added. The NMR analysis confirmed the polymer structure; the more intense triad is EHE, which means that the units of 1-hexene are isolated in the copolymer chains. The *n*-propyl group was identified as polymer end-group being consistent with a chain transfer termination mechanism of the growing polymer chain to the aluminum, as previously observed for the oligoethylene samples.

### 7.2.7. MMA polymerization studies with the double silylamido complexes **8-10**.

The reaction of the alkyl complexes **8**, **9** and **10** with  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  and  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , in a molar ratio 1:1, proceeds immediately and quantitatively at room temperature affording the corresponding cationic species **11-18** (figure 8). The preliminary tests were carried out using compounds **8-10** in presence of  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  at room temperature.

The literature collects several studies using different cocatalysts to get insight into the reaction mechanism. In this work we would like to understand this polymerization process through an extensive screening of different conditions such as cocatalysts, temperatures, time of reaction and giving a special attention to the analysis of the polymers.



**Figure 8.** Double silylamido cationic complexes **11-18** tested as catalyst in MMA polymerization.

Previous to the polymerization studies, complexes **11-16** were identified and characterized by  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR. The principal deactivation reaction described for these

complexes is the transfer of the  $C_6F_5$  group from the cocatalyst to the metal center. All preparations were followed by  $^1H$ -NMR in order to clarify if the transfer of  $C_6F_5$  occurs or not and the ratio in which the corresponding pentafluorophenyl complexes are formed. The reaction of complexes **8-10** with  $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$  generates complexes **17** and **18**, species with a high ionic character which carries to a high insolubility in the common deuterated solvents. The use of very polar solvents to dissolve this derivatives leads to the decomposition of the metal complex, for this reason **17** and **18** could not be characterized by NMR.

Polymerization tests were conducted in a dry box at room temperature for 30 minutes or 2 hours in toluene. Complexes **11**, **12**, **15** and **17** are very active ( $100\ h^{-1} < TOF < 1000\ h^{-1}$ ), complexes **13** and **18** have a moderate activity ( $10\ h^{-1} < TOF < 100\ h^{-1}$ ),<sup>29</sup> however, complexes **14** and **16** are inactive in the polymerization of MMA, which could be explained by the rapid transfer of the  $C_6F_5$  group to the metal and the formation of the corresponding inactive pentafluorophenyl complex.

The obtained PMMA have a similar tacticity, they are predominantly syndiotactic with an abundance of the rr triad between 59 % and 65 %. This fact along with the rest of the experimental evidences obtained in this study allows drawing the following conclusions in relation with the catalytic activity and the polymerization mechanism.

1. The dissociated ionic complexes **11** and **17** are the most active species in the polymerization of MMA.
2. Cationic complexes deactivated by transfer of  $C_6F_5$  are less active species. This transfer process is very fast in compounds **14** and **16** implying its inactivity in the MMA polymerization.
3. Terminal groups of the oligomers were studied by  $^1H$  NMR,  $^{15}N$ -HMBC and  $^{29}Si$ -HMBC. The spectra do not show signals of the amido or sililamido fragments from the cationic catalysts. This experimental fact indicate that the polymerization reaction do not proceed by an addition-coordination mechanism involving the Zr-N bonds and rule out the monometallic mechanism described by Yasuda.<sup>30</sup>
4. The conversion of MMA is directly proportional to the quantity of complex **11** with a maximum when one equivalent of  $B(C_6F_5)_3$  is used. It is described that in the bimetallic mechanism the chain growth occurs between two species, the neutral and the cationic metal complexes, however, in our process it is not necessary the coexistence of species **8**



and **11** to get a catalytic active system. This behavior rules out the bimetallic polymerization mechanism described by Collins.<sup>31</sup>

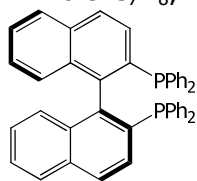
**5.** In order to study the influence of the anionic moiety  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  and  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  were used as cocatalysts. The use of the different cocatalysts does not affect the triad's relation and the polymer properties. Even the use of a large excess of  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  do not affect the microstructure of the resulting polymers, the catalytic activities or the reaction rate. These results rule out all polymerization pathways with an enoaluminate active species described by Chen.<sup>29,32</sup>

**6.** According to the triads analysis our catalyst follows a chain control mechanism and reflects that there is no direct influence of the catalyst structure or geometry in the triads relation.

As we discarded all the polymerization pathways based on coordination-addition reactions other possible mechanisms were searched to justify the formation of PMMA by the catalysts **11-13**, **15**, **17** and **18**. One possibility is the polymerization by frustrated Lewis pairs (FLP); recently some of these compounds have been described as active catalysts in the MMA polymerization (LPP).<sup>33</sup>

Frustrated Lewis pairs were described at the beginning as a combination of the Lewis base (LB) and Lewis acid (LA) but sterically hindered.<sup>34</sup> Nowadays other ion pairs are included in this type of compounds, the weak interaction between the LA and LB is the reason of the "frustrated" behavior of the pair.<sup>33a,b</sup> Our catalysts systems can be included into this last definition because they are highly oxophilic and in the presence of MMA the described contact ion-pairs or the dissociated ion pairs are transformed in sterically hindered (or frustrated) ion pairs. The properties of the PMMA and the catalytic behavior of our complexes are similar to those observed in the FLP catalysts. Table 1 shows the values of PDI, triads, conversion and TOF for the PMMA obtained with a FLP compounds and double constrained geometry complexes.

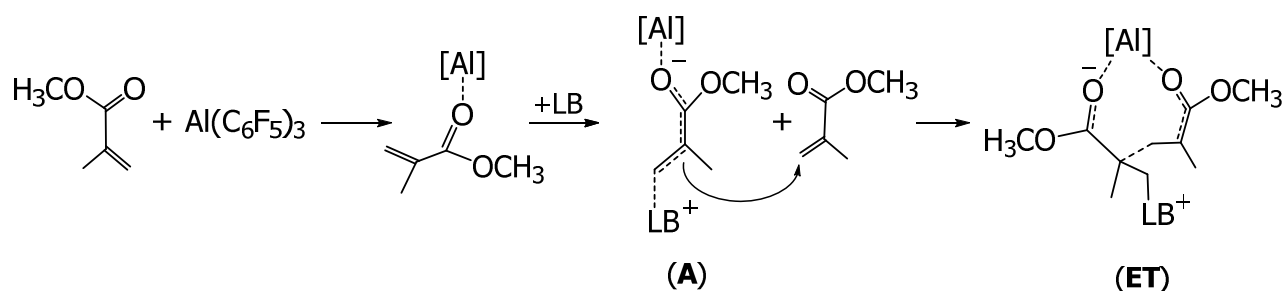
**Table 1.** Conversion, TOF and analysis of PMMA obtained with double constrained geometry catalysts and FLP systems.

Sample	Catalyst	conv. <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup>	10 <sup>-4</sup> M <sub>n</sub> exp <sup>d</sup>	PDI <sup>d</sup>	Triad <sup>e</sup> (rr, mr, mm)
1 <sup>a</sup>	<b>11</b>	95	235	8.72	1.25	65:32:3
3 <sup>a</sup>	<b>12</b>	93	49	7.10	1.23	59:33:8
5 <sup>a</sup>	<b>13</b>	25	13	2.41	1.17	60:36:4
9 <sup>a</sup>	<b>15</b>	92	49	6.72	1.39	63:34:3
11 <sup>a</sup>	<b>17<sup>f</sup></b>	95	235	6.64	1.30	62:35:3
13 <sup>a</sup>	<b>17<sup>g</sup></b>	96	51	4.78	1.21	62:34:4
15 <sup>a</sup>	<b>18</b>	12	6	2.25	1.33	62:33:5
16 <sup>35</sup>	Al-MMA; ( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> P	100	800	28.3	1.42	75:23:1
17 <sup>33c</sup>	Al-0.5 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ; 	98.3	786	25.8	1.83	74 (rr)
18 <sup>33c</sup>	2 AlCl <sub>3</sub> , P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub>	66.7	22	2.55	1.91	69 (rr)
19 <sup>33c</sup>	2 AlEt <sub>3</sub> , PPh <sub>3</sub>	97.3	1.6	1.17	2.25	68 (rr)

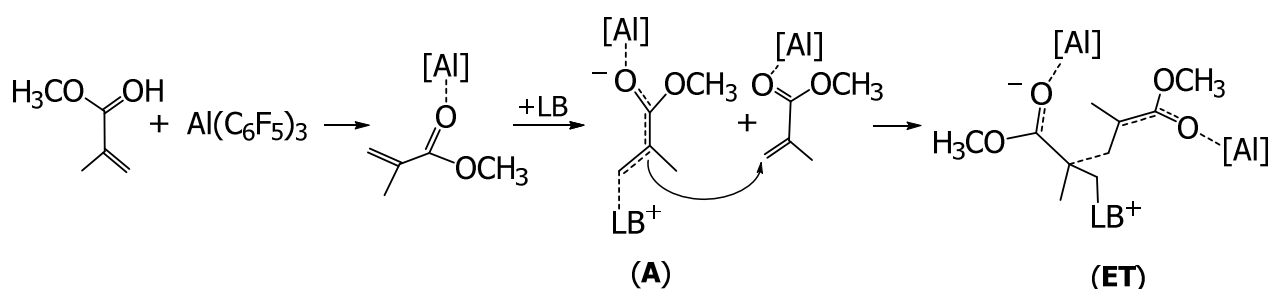
a) Polymerizations in 4 mL of toluene at rt with 40 mg of precatalyst; Zr/MMA= 1/100, b) conv.= (mass of the isolated and dried PMMA/ employed monomer mass) x 100, c) TOF= n(MMA)/[n(precatalyst) x t], d) Determined by GPC with polystyrene standards, e) Determined by <sup>1</sup>H NMR, f) Obtained from the complex **8**, g). Obtained from the complex **9**.

According to data conversion and TOF of table 1 our catalysts have similar activities to those observed in the FLP catalysts. Moreover, tacticity (triads) of the isolated PMMA, mainly syndiotactic, and the control of the polymerization (PDI) by the FLP and the double constrained geometry complexes are also similar, suggesting that both types of compounds polymerize following the same reaction mechanism.

The polymerization mechanism proposed for MMA polymerization (LPP) with the FPLs is based on studies that combine theoretical calculations and experimental evidences of the process catalyzed by Lewis pairs.<sup>33c,34b</sup> The polymerization mechanism can be monometallic or bimetallic, in both cases the addition of the activated monomer in the active species is highly favored and in general the bimetallic mechanism is preferred (scheme 8) but these affirmations are only based in theoretical calculations.



#### A. Monometallic mechanism.

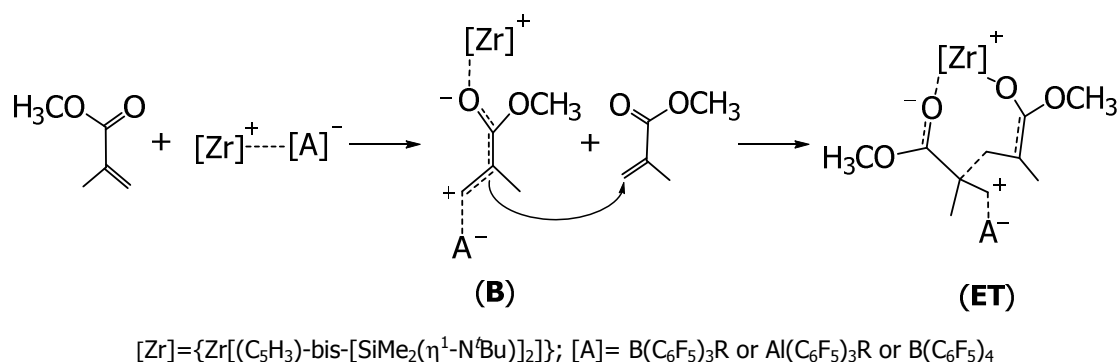


#### B. Bimetallic mechanism.

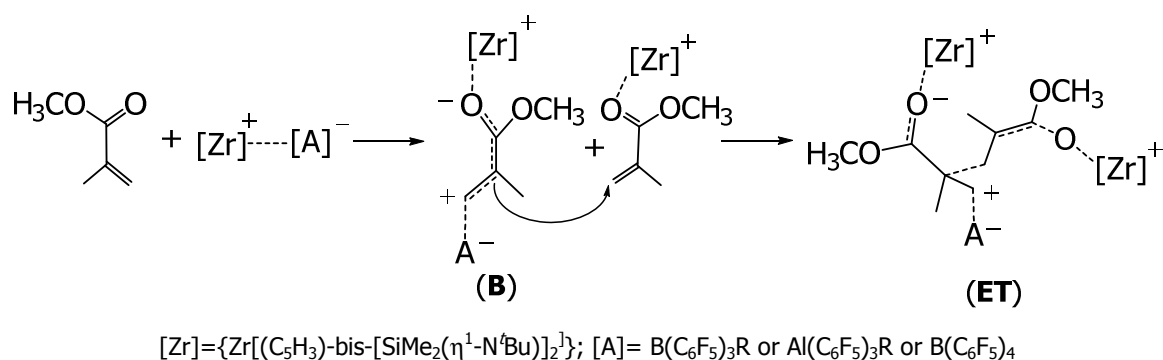
**Scheme 8.** Polymerization mechanism proposed for MMA polymerization (LPP) with the FPL.<sup>33c,34b</sup>

Different experimental evidences and theoretical studies describe that the polymerization by FLP (LPP) is accompanied by different side reactions.<sup>33c,34b,35</sup> These reactions involve termination processes and hinder the progress of the catalytic behavior. The experimental evidences that confirm these side reactions are values of molecular weight greater than expected, low efficiency of the catalysts (rarely more than 30%), broad polydispersities and the inability to produce well-defined block copolymers by sequential copolymerization.<sup>33a</sup> The PMMA obtained with the complexes **11-13**, **15**, **17** and **18** shows some of these characteristics which reinforce the idea that our complexes polymerize MMA by FLPs (LPP mechanism) such as higher molecular weight than expected, low efficiency and in some cases broad polydispersities.

Considering the LPP mechanism, in our catalytic system the zirconium cationic fragment behaves as an LA, coordinating MMA, while the resultant borate or aluminate derivatives, behave as a LB stabilizing the end of the chain. Scheme 9 shows the proposed mechanisms for the polymerization of MMA by the catalysts **11-13**, **15**, **17** and **18**.



### A. Monometallic mechanism.



### B. Bimetallic mechanism.

**Scheme 9.** Polymerization mechanism proposed for MMA polymerization (LPP) with the catalysts **11-13**, **15**, **17** and **18**.

In order to confirm this proposed mechanism we tried to analyze the MMA oligomers by Maldi-TOF and to identify the end groups by mass spectrum. However, we did not find the optimum conditions for the vaporization of the sample which is necessary to obtain the corresponding mass spectrum.

### 7.2.8. L-lactide polymerization studies 8 and 10.

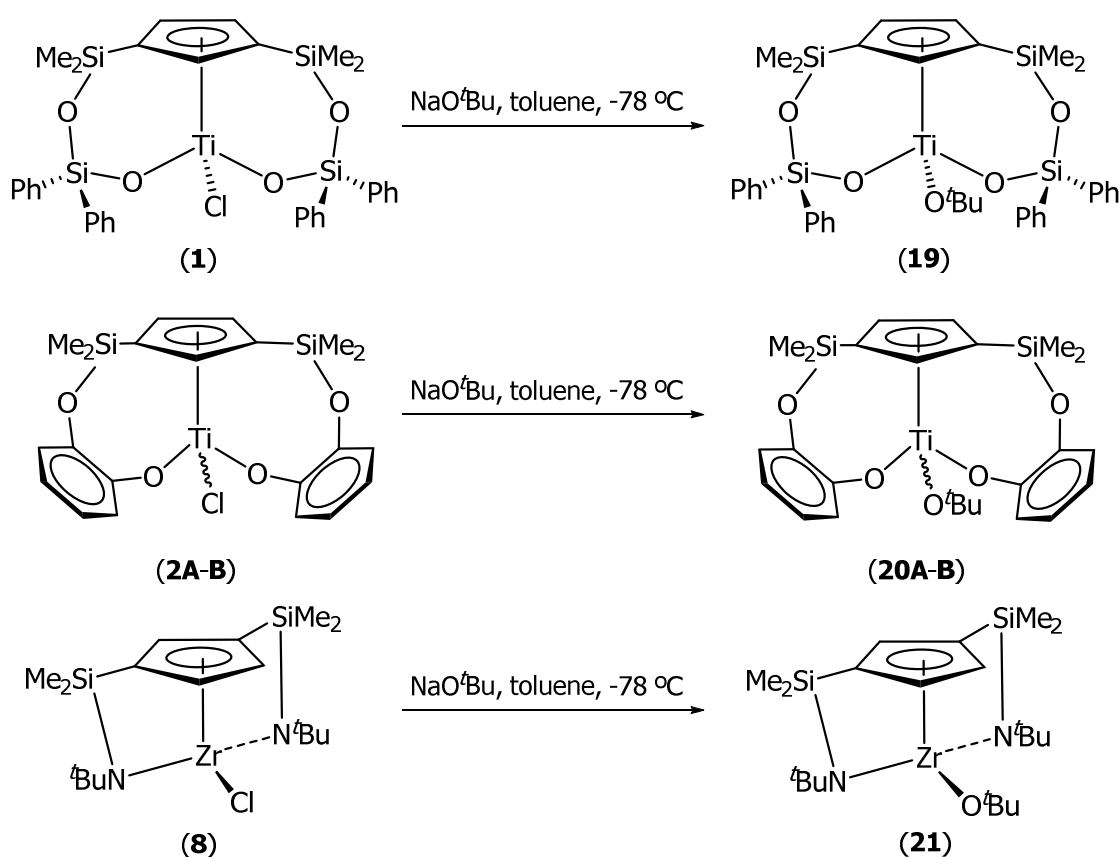
The preliminary studies of the complexes  $[Zr\{\eta^5\text{-}C_5H_3\text{-}1,3\text{-}[SiMe_2(\eta^1\text{-}N^tBu)]_2\}Bz]$  (**8**) and  $[Zr\{\eta^5\text{-}C_5H_3\text{-}1,2\text{-}[SiMe_2(\eta^1\text{-}N^tBu)]_2\}Me]$  (**10**) showed they are active in the *L*-lactide polymerization. In general, the catalytic behavior of the complexes **8** and **10** are similar to those described in the literature for other group IV metal complexes in the ROP process.<sup>36</sup>  
<sup>37</sup>The PDI values of the obtained PLLA with our complexes **8** and **10** are moderate and the molecular weights are smaller than those calculated from the conversion.<sup>38</sup>

In order to establish the structural characteristic of the active species in this ROP polymerization are studied the stoichiometric reactions of complexes **8** and **10** with

alcohols in presence of *L*-lactide, or with one equivalent of *L*-lactide. These reactions are not specific, in the  $^1\text{H}$ - NMR spectrum, signals corresponding to various reaction products such as alkoxyalkyl derivatives are observed. These complexes have at least two positions available for the lactide polymerization. Different chains of PLLA will grow in the Zr-Me and Zr-OR bonds resulting in a PLLA with a smaller  $M_n$  than expected. The existence of several initiators in the active species is a possible explanation for the behavior of the complexes **8** and **10** in the *L*-LA polymerizations, similar results are described for other group IV catalysts in the ROP process.<sup>36,39</sup>

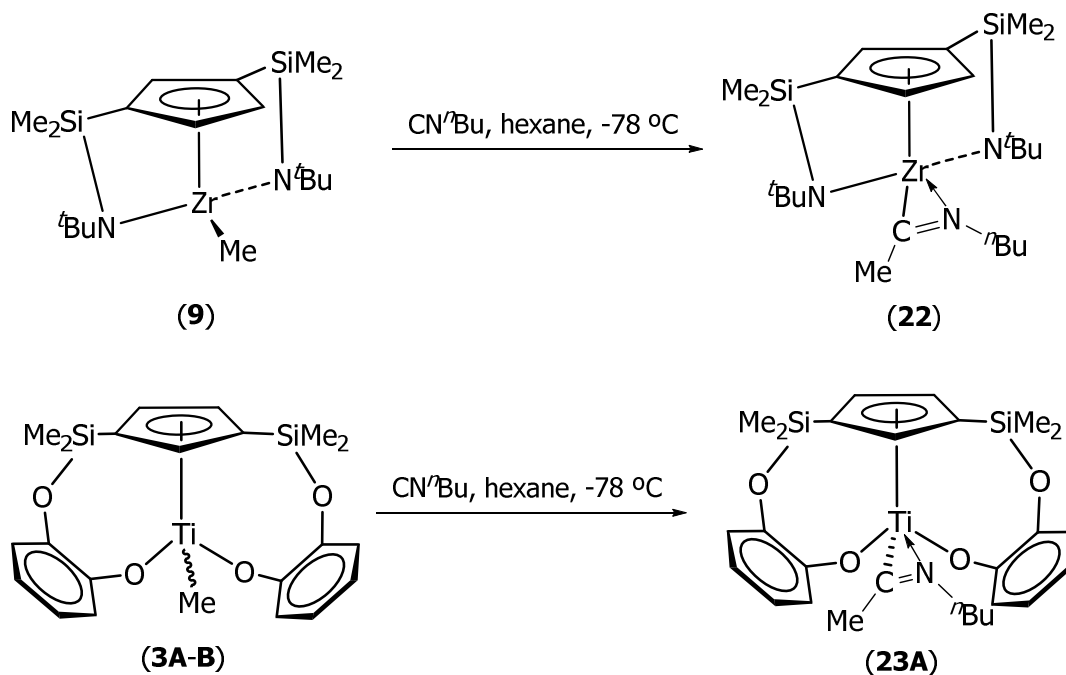
### 7.2.9. Synthesis and characterization of the alkoxy and iminoacyl complexes **19-23A**.

The alkoxy group has been described as good initiator group for the ROP process,<sup>38a,40</sup> for this reason we decided to incorporate this substituent in our double bridge complexes. The alkoxy compounds **19-21** were obtained by treating a solution of the chloro complexes **1**, **2A-B** and **7** with one equivalent of  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  (scheme 10).



**Scheme 10.** Synthesis of alkoxy compounds **19**, **20A-B** and **21**.

In the other hand, the iminoacyl moiety has not already been used as a possible initiator group for the polymerization of lactide. Several iminoacyl compounds of titanium and zirconium with the di(silylamido) ligand had been studied by our research group.<sup>41</sup> We decided to synthesize this type of complex and test them in the polymerization of lactide. The iminoacyl compounds **22** and **23A** were synthesized by the insertion of *n*-butylisocyanide in to the metal-methyl bonds of **9** and **3A-B** (scheme 11).



**Scheme 11.** Synthesis of iminoacyl compounds **22** and **23A**.

In the case of the iminoacyl complex **23A** the absence of the isomer **B** can be explain for the major steric demand or the substituent group, similar behavior is described for complex **4A** in chapter 1 and for salicyloxazoline ruthenium complexes<sup>23</sup> in the literature.

#### 7.2.10. *L*-lactide polymerization studies with complexes **19-23A**.

Complexes **19-23A** were tested in the ROP the *L*-lactide in the same experimental conditions employed in the preliminary tests. The titanium complexes **19**, **20A-B** and **23A** are inactive in the *L*-lactide polymerization. Therefore, despite of different bridging groups, -OSiPh<sub>2</sub>O- (**19**) and -OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O- (**3A-B**, **4A**, **20A-B** and **23A**) and initiator groups, Me (**3A-B**), Bz (**4A**), O<sup>*i*</sup>Bu (**19** and **20A-B**) and MeCN(= <sup>*n*</sup>Bu) (**23A**) we did not find a titanium derivative active in the polymerization of *L*-lactide under the conditions studied. The inactivity of our titanium complexes matches with the behavior of numerous titanium

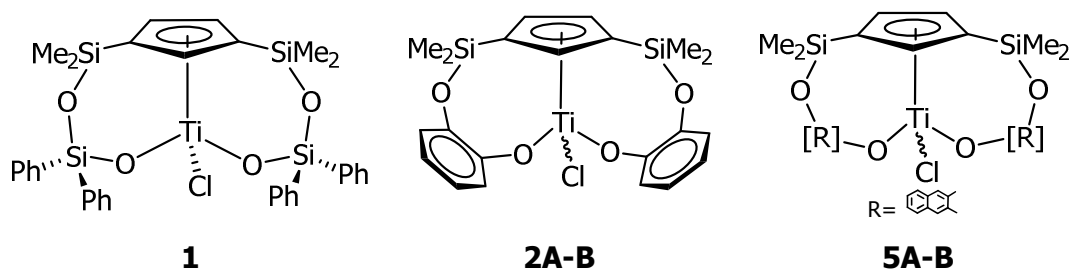
compounds inactive or less active than the similar zirconium or hafnium complexes.<sup>36a,b,37b,c,42</sup> In these cases, the small size of the metal center could justify the inactivity or poor catalytic performance of these catalysts in the ROP process.

However, the double constrained geometry alkoxy (**21**) and iminoacyl (**22**) zirconium complexes are active in the *L*-lactide polymerization. The conversions of the catalysts **21** and **22** are high and similar to the conversion obtained with compounds **8** and **10**. The PDI values of the polylactide polymers corresponding to **21** and **22** catalysts show a moderate control of the catalytic process.<sup>38</sup> Nevertheless, in these materials the experimental molecular weights fit with the calculated molecular weights, which indicate a single initiator group per metallic center in the *L*-lactide polymerization. The better correlation between the experimental and theoretical molecular weights of complexes **21** and **22** improves the catalytic behavior of complexes **8** and **10**.

### 7.3. Conclusions.

The results found in this Thesis may be summarized in the following conclusions.

**1.** Chloro complexes of titanium **1**, **2A-B** and **5A-B** can be synthesized by the reaction of  $\{\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(SiMe}_2\text{Cl)}_2]\text{Cl}_3\}$  (**1**) with different diols. Methyl complexes **3A-B** and the benzyl complex **4A** can be obtained treating complex **2A-B** with 1 equivalent of the corresponding alkylating reagents.



**2.** Complexes **2**, **3** and **5** are isolated as a mixture of two isomers. The main difference between isomers **A** and **B** is the relative positions of the ligands around the metal center. The structures of the isomers can be determined by 2D-NOESY and X-ray diffraction, having the isomer **B** an unusual structure not previously observed for 1,3-disubstituted monocyclopentadienyl compounds. These isomers are in equilibrium and its ratio depends on the temperature.

**3.** The study of the isomerization reaction of the complexes **5A** and **5B** by EXSY experiments allowed obtaining the activation enthalpy ( $\Delta H^\ddagger$ ) and entropy ( $\Delta S^\ddagger$ ). The encountered values of these thermodynamic activation parameters,  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  would agree with a non-dissociative mechanism.

**4.** The *diansa*-metallocene **6** can be synthesized by hydrolysis of complex  $\{\text{Zr}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(SiMe}_2\text{Cl)}_2\text{]Cl}_3\}$  (**II**) in the presence of  $\text{NEt}_3$ . This complex is the first metallocene with the siloxo bridges in the 1 and 3 positions on the Cp ring.

**5.** The *diansa*-metallocene **6** is very active in the  $\alpha$ -olefin polymerization.

✚ In the ethylene polymerization, at high temperature, it produces linear oligoethylenes with n-butyl terminal groups.

✚ In the polymerization of propylene, the insertion of the monomer is regiospecific and always occurs by a 1,2 insertion reaction affording, after a  $\beta$ -elimination termination reaction, unsaturated terminal groups which are highly desired for further functionalization.

✚ The 1-hexene oligomerization, catalyzed by **6**, produces the dimer product in an 85% yield but also with unsaturated terminal groups.

✚ The copolymers generated have a low molecular weight and a high content of 1-hexene.

**6.** Double constrained geometry complexes **8-10** can be synthesized following the synthetic routes described by our research group. The reactions of these alkyl complexes with one equivalent of different Lewis acid:  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  and  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  afford the ionic complexes **11-18**.

**7.** The ionic compounds **11-18** were studied in the MMA polymerization. Complexes **11**, **12**, **15** and **17** are active in this process, while the compounds **13** and **18** show a moderate catalytic activity.

**8.** The properties of the generated PMMA by **11-13**, **15**, **17** and **18** and the general characteristic observed in the polymerization process rule out the mechanisms based on the coordination-addition processes. However, they can be in agreement with polymerization catalysis by frustrated Lewis pairs (FLP). The Lewis pair polymerization (LPP) mechanism proposed can justify the formation of PMMA from our catalysts.



**9.** The alkyl complexes **3**, **4**, **8** and **10** were studied in the ROP of the *L*-lactide.

✚ The titanium compounds **3** and **4** are inactive in the studied conditions.

✚ The zirconium complexes **8** and **10** show high conversion and the PDI values between 1.36 and 1.95 indicate a moderate control over the catalytic process.

✚ The addition of the alcohol, in general, causes in an increase of the catalytic activity of complexes **8** and **10**.

✚ The molecular weights of the PLA obtained with **8** and **10** catalysts are smaller than the theoretical molecular weights. This behavior is justified by the growth of several polymer chains on a single metal center.

**10.** The alkoxy (**19-21**) and iminoacyl (**22-23A**) complexes have been synthesized to solve the problem of the generation of multiple initiator groups in the catalytic system.

✚ The titanium complexes **19**, **20A-B** and **23A** are not active in the ROP. Therefore, despite the use of different bridging groups, -OSiPh<sub>2</sub>O- (**19**) and -OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O- (**3A-B**, **4A**, **20A-B** and **23A**) and initiator moieties, Me (**3A-B**), Bz (**4A**), O<sup>t</sup>Bu (**19** and **20A-B**) and MeCN(=<sup>n</sup>Bu) (**23A**) we do not found a Ti complex active in the polymerization of *L*-lactide under the conditions studied. The small size of the metal center justifies the inactivity or poor catalytic performance of these catalysts in the ROP process.

✚ The zirconium alkoxy **21** and iminoacyl **22** complexes are active in the ROP of the *L*-lactide, the conversion and the PDI values are similar to those observed in compounds **8** and **10**. However in this case the experimental molecular weights fit with the calculated molecular weights, which improve the catalytic performance of the derivatives **21** and **22** versus the alkyl complexes **8** and **10**.

#### 7.4. References.

- (1) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1955**, 67, 19-2, 541.
- (2) (a) Natta, G., *J. Polym. Sci.*, **1955**, 16, 82, 143. (b) Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 6, 1708.
- (3) (a) Schnutenhaus, H.; Brintzinger, H. H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1979**, 18, 10, 777. (b) Smith, J. A.; Voseylerl, J.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H., *J.*

- Organomet. Chem.*, **1979**, 173, 2, 175. (c) Wild, F.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H., *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 3, 233.
- (4) (a) Okuda, J., *Chem. Ber.*, **1990**, 123, 8, 1649. (b) Cano, J.; Kunz, K., *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 21, 4411.
- (5) (a) Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 18, 6255. (b) Brintzinger, H. H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 12, 1368. (c) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 11, 1143. (d) Razavi, A.; Peters, L.; Nafpliotis, L.; Den Dauw, D. K.; Atwood, J. L., *Macromol. Symp.*, **1995**, 89, 345.
- (6) (a) Kaminsky, W., *Naturwissenschaften*, **1984**, 71, 2, 93. (b) Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R., *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, **1980**, 19, 5, 390.
- (7) (a) Wild, F. R. W. P.; Wasiucionek, M.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H., *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 288, 1, 63. (b) Resconi, L.; Piemontesi, F.; Camurati, I.; Sudmeijer, O.; Nifant'ev, I. E.; Ivchenko, P. V.; Kuz'mina, L. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10, 2308.
- (8) Ewen, J. A.; Elder, M. J.; Jones, R. L.; Haspeslagh, L.; Atwood, J. L.; Bott, S. G.; Robinson, K., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1991**, 48-9, 253.
- (9) Wang, B. Q., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1-2, 242.
- (10) (a) Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E., *Organometallics*, **1990**, 9, 3, 867. (b) Shapiro, P. J.; Cotter, W. D.; Schaefer, W. P.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11, 4623. (c) Okuda, J.; Amor, F.; du Plooy, K. E.; Eberle, T.; Hultsch, K. C.; Spaniol, T. P., *Polyhedron*, **1998**, 17, 7, 1073.
- (11) (a) Sinnema, P. J.; Van der Veen, L.; Spek, A. L.; Veldman, N.; Teuben, J. H., *Organometallics*, **1997**, 16, 20, 4245. (b) Millward, D. B.; Cole, A. P.; Waymouth, R. M., *Organometallics*, **2000**, 19, 10, 1870.
- (12) Kunz, K.; Erker, G.; Döring, S.; Fröhlich, R.; Kehr, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 25, 6181.
- (13) (a) Cano, J., *Tesis Doctoral*, **2002**, Universidad de Alcalá. (b) Cano, J.; Royo, P.; Jacobsen, H.; Blacque, O.; Berke, H.; Herdtweck, E., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 13, 2463. (c) Royo, P.; Cano, J.; Flores, M. A.; Peña, B., *Eur. Patent EP 1 225 179 A1*, **2001**, (Repsol).
- (14) Sudupe, M.; Cano, J.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G.; Frutos, L. M.; Castano, O., *Organometallics*, **2010**, 29, 1, 263.

- (15) (a) Jeener, J.; Meier, B. H.; Bachmann, P.; Ernst, R. R., *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71, 11, 4546. (b) Perrin, C. L.; Dwyer, T. J., *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 6, 935.
- (16) (a) Blazina, D.; Duckett, S. B.; Dyson, P. J.; Johnson, B. F. G.; Lohman, J. A. B.; Sleight, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 40, 9760. (b) Pianet, I.; Vincent, J. M., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 9, 2947.
- (17) (a) Berry, R. S., *J. Chem. Phys.*, **1960**, 32, 3, 933. (b) Altmann, J. A.; Yates, K.; Csizmadia, I. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 6, 1450. (c) Couzijn, E. P. A.; Slootweg, J. C.; Ehlers, A. W.; Lammertsma, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 51, 18127.
- (18) (a) Ugi, I.; Marquarding, D.; Klusacek, H.; Gillespie, P.; Ramírez, F., *Acc. Chem. Res.*, **1971**, 4, 8, 288. (b) Matsukawa, S.; Yamamichi, H.; Yamamoto, Y.; Ando, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10, 3418.
- (19) (a) Wash, P. L.; Renslo, A. R.; Rebek, J. J., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2001**, 40, 7, 1221. (b) Mikata, Y.; Sugai, Y.; Yano, S., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 16, 4778.
- (20) (a) Utz, M.; Chen, C.; Morton, M.; Papadimitrakopoulos, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5, 1371. (b) Jacques, V.; Desreux, J. F., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 18, 4048.
- (21) Lavanant, L.; Toupet, L.; Lehmann, C. W.; Carpentier, J. F., *Organometallics*, **2005**, 24, 23, 5620.
- (22) Elorriaga, D.; Galajov, M.; García, C.; Gómez, M.; Gómez-Sal, P., *Organometallics*, **2012**, 31, 14, 5089.
- (23) Davenport, A. J.; Davies, D. L.; Fawcett, J.; Russell, D. R., *Dalton Trans.*, **2004**, 9, 1481.
- (24) (a) Mengele, W.; Diebold, J.; Troll, C.; Roell, W.; Brintzinger, H. H., *Organometallics*, **1993**, 12, 5, 1931. (b) Cano, A.; Cuenca, T.; Gómez-Sal, P.; Royo, B.; Royo, P., *Organometallics*, **1994**, 13, 5, 1688. (c) Dorer, B.; Prosenc, M.-H.; Rief, U.; Brintzinger, H. H., *Organometallics*, **1994**, 13, 10, 3868. (d) Jung, J.; Kyun Noh, S.; Lee, D. H.; Keun Park, S.; Kim, H., *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595, 2, 147.
- (25) Warren, T. H.; Erker, G.; Frohlich, R.; Wibbeling, B., *Organometallics*, **2000**, 19, 2, 127.
- (26) Prout, K.; Cameron, T. S.; Forder, R. A., *Acta Cryst.*, **1974**, B30, B30, 2290.
- (27) Ciruelos, S.; Cuenca, T.; Gómez-Sal, P.; Manzanero, A.; Royo, P., *Organometallics*, **1995**, 14, 177.

- (28) Cano, J.; Royo, P.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2001**, 40, 13, 2495.
- (29) Chen, E. Y. X., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 11, 5157.
- (30) Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yokota, K.; Miyake, S.; Nakamura, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 12, 4908.
- (31) Collins, S.; Ward, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 13, 5460.
- (32) (a) Chen, E. Y. X., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2004**, 42, 14, 3395. (b) Bolig, A. D.; Chen, E. Y. X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 32, 7943. (c) Feng, S.; Roof, G. R.; Chen, E. Y. X., *Organometallics*, **2002**, 21, 5, 832. (d) Mariott, W. R.; Gustafson, L. O.; Chen, E. Y. X., *Organometallics*, **2006**, 25, 15, 3721.
- (33) (a) He, J.; Zhang, Y.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Chen, E. Y. X., *Macromolecules*, **2014**, 47, 22, 7765. (b) Xu, T.; Chen, E. Y. X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 5, 1774. (c) Zhang, Y.; Miyake, G. M.; John, M. G.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Chen, E. Y. X., *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 30, 9119. (d) Hong, M.; Chen, E. Y. X., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2014**, 53, 44, 11900. (e) Jia, Y. B.; Wang, Y. B.; Ren, W. M.; Xu, T.; Wang, J.; Lu, X. B., *Macromolecules*, **2014**, 47, 6, 1966.
- (34) (a) *Frustrated Lewis Pairs I Uncovering and Understanding Preface*; Stephan, D. W.; Erker, G., Eds.; Springer: New York, **2013**; Vol. 332. (b) *Frustrated Lewis Pairs II Expanding the Scope Preface*; Stephan, D. W.; Erker, G., Eds.; Springer: New York, **2013**; Vol. 334.
- (35) Zhang, Y.; Miyake, G. M.; Chen, E. Y. X., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2010**, 49, 52, 10158.
- (36) (a) Chmura, A. J.; Davidson, M. G.; Jones, M. D.; Lunn, M. D.; Mahon, M. F.; Johnson, A. F.; Khunkamchoo, P.; Roberts, S. L.; Wong, S. S. F., *Macromolecules*, **2006**, 39, 21, 7250. (b) Lee, J.; Kim, Y.; Do, Y., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 19, 7701. (c) Ning, Y.; Zhang, Y.; Rodriguez-Delgado, A.; Chen, E. Y. X., *Organometallics*, **2008**, 27, 21, 5632.
- (37) (a) Kim, Y.; Jnaneshwara, G. K.; Verkade, J. G., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5, 1437. (b) Chmura, A. J.; Davidson, M. G.; Frankis, C. J.; Jones, M. D.; Lunn, M. D., *Chem. Comm.*, **2008**, 11, 1293. (c) Whitelaw, E. L.; Jones, M. D.; Mahon, M. F.; Kociok-Kohn, G., *Dalton Trans.*, **2009**, 41, 9020. (d) Hu, M.; Wang, M.; Zhu, H.; Zhang, L.;

- Zhang, H.; Sun, L., *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 18, 4440. (e) El-Zoghbi, I.; Whitehorne, T. J. J.; Schaper, F., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 25, 9376.
- (38) (a) Dechy-Cabaret, O.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D., *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 12, 6147. (b) Takeuchi, D.; Aida, T., *Macromolecules*, **2000**, 33, 13, 4607. (c) Zhou, S.; Wang, S.; Yang, G.; Li, Q.; Zhang, L.; Yao, Z.; Zhou, Z.; Song, H.-b., *Organometallics*, **2007**, 26, 15, 3755.
- (39) (a) Takeuchi, D.; Nakamura, T.; Aida, T., *Macromolecules*, **2000**, 33, 3, 725. (b) Buffet, J. C.; Okuda, J., *Chem. Comm.*, **2011**, 47, 16, 4796. (c) Pérez, Y.; del Hierro, I.; Sierra, I.; Gómez Sal, P.; Fajardo, M.; Otero, A., **2006**, 691, 13, 3053. (d) Silvestri, A.; Grisi, F.; Milione, S., *J. Polymer Sci. Part A*, **2010**, 48, 16, 3632.
- (40) (a) Stanford, M. J.; Dove, A. P., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 2, 486. (b) Wu, J.; Yu, T. L.; Chen, C. T.; Lin, C. C., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 5–6, 602. (c) Thomas, C. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1, 165. (d) Pappalardo, D.; Annunziata, L.; Pellecchia, C., *Macromolecules*, **2009**, 42, 16, 6056. (e) Labet, M.; Thielemans, W., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 12, 3484.
- (41) (a) Cano, J.; Sudupe, M.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G., *Organometallics*, **2005**, 24, 10, 2424. (b) Sudupe, M., *Tesis Doctoral*, **2007**, Universidad de Alcalá.
- (42) Gendler, S.; Segal, S.; Goldberg, I.; Goldschmidt, Z.; Kol, M., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 12, 4783.



